

ISSN 0564-3929

# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会  
科学出版社

主办  
出版

2015

第 52 卷 第 4 期

Vol.52 No.4

CONTENTS

**Reviews and Comments**

A review of study on microbial ecology of nitrite-dependent anaerobic methane oxidation ..... Shen Lidong ( 721 )

**Soil Science and Modern Agriculture**

- Spatio-temporal variation of total N content in farmland soil of Jiangxi Province in the past 30 years ..... Zhao Xiaomin, Shao Hua, Shi Qinghua, et al. ( 730 )
- Early warning of heavy metals potential risk governance in Beijing ..... Jiang Hongqun, Wang Binwu, Liu Xiaona, et al. ( 745 )
- Effect of deep application of straw on composition of humic acid in soil aggregates ..... Zhu Shu, Dou Sen, Chen Lizhen ( 758 )
- Effect of biochar application on pakchoi (*Brassica chinensis* L.) utilizing nitrogen in acid soil ..... Yu Yingliang, Xue Lihong, Yang Linzhang, et al. ( 766 )
- Effects of water and fertilizer on fruit yield of high-yielding clonal *Camellia oleifera* Abel ..... Zhang Wenyuan, Guo Xiaomin, Tu Shuping, et al. ( 774 )

**Research Articles**

- VRML-based virtual reality modeling of three dimensional variation of soil electrical conductivity ..... Li Hongyi, Gu Chengjian, Dan Chenglong, et al. ( 781 )
- Effect of number of sampling sites on characterization of spatial variability of soil organic matter ..... Hai Nan, Zhao Yongcun, Tian Kang, et al. ( 790 )
- Research on soil water movement based on stable isotopes ..... Jin Yurong, Lu Kexin, Li Peng, et al. ( 800 )
- Basic NPK fertilizer recommendation and fertilizer formula for maize production regions in China ..... Wu Liangquan, Wu Liang, Cui Zhenling, et al. ( 816 )
- Effects of fertilization on soil organic carbon and distribution of SOC in aggregates in tidal flat polders ..... Hou Xiaojing, Yang Jingsong, Wang Xiangping, et al. ( 827 )
- Effect of long-term fertilizer application on distribution of aggregates and aggregate-associated organic carbon in paddy soil ..... Mao Xiali, Lu Kouping, He Lizhi, et al. ( 837 )
- Effects of biochar on N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions from paddy field under rice-wheat rotation during rice and wheat growing seasons relative to timing of amendment ..... Li Lu, Zhou Ziqiang, Pan Xiaojian, et al. ( 847 )
- Effects of successive application of crop-straw biochar on crop yield and soil properties in cambosols ..... Liu Yuan, M. Jamal Khan, Jin Haiyang, et al. ( 857 )
- Calculation of thickness of shear plane in diffuse double layer of constant charge soil colloid in single electrolyte system ..... Ding Wuqun, Zhu Qihong, Wang Lei, et al. ( 867 )
- Effect of chemical leaching remedying chromium contaminated soil in deserted chemical plant site ..... Li Shiye, Cheng Jiemin ( 877 )
- Limiting factors for restoration of dumping sites of ionic rare earth mine tailings ..... Liu Wenshen, Liu Chang, Wang Zhiwei, et al. ( 887 )
- Residues of organochlorine pesticides in soils of Liaodong and Shandong Peninsulas ..... Zhu Yingyue, Liu Quanyong, Li He, et al. ( 900 )
- Long-term application of winter green manures changed the soil microbial biomass properties in red paddy soil ..... Gao Songjuan, Cao Weidong, Bai Jinshun, et al. ( 909 )
- Effects of intercropping with leguminous crops on tomato yield, soil nutrients and enzyme activity ..... Dai Huihui, Hu Xuefeng, Cao Mingyang, et al. ( 917 )

**Research Notes**

- Relationship of free amino acids in root exudates with wilt disease (*Fusarium oxysporum*) of faba bean ..... Dong yan, Dong Kun, Tang Li, et al. ( 924 )
- Effects of intercropping of wheat and faba bean on diversity of metabolic function of rhizosphere fungal community ..... Hu Guobin, Dong Kun, Dong Yan, et al. ( 933 )
- Evolvement of structure and abundance of soil nitrogen-fixing bacterial community in *Phyllostachys edulis* plantations with age of time ..... He Donghua, Shen Qiulan, Xu Qiufang, et al. ( 941 )
- Effect of long-term fertilization on carbon sequestration in lime concretion black soil relative to fertilization pattern ..... Li Wei, Kong Lingcong, Zhang Cunling, et al. ( 949 )
- Effects of interplanting grass on utilization, loss and accumulation of <sup>15</sup>N in apple orchard ..... Peng Ling, Wen Zhao, An Xin, et al. ( 955 )

**Cover Picture:** Full view of ionic rare earth mine desert (by Tang Yetao, Liu Wenshen)

# 《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枳生 卢 萍 檀满枝

## 土 壤 学 报

### Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 52 卷 第 4 期 2015 年 7 月

## ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 4 July, 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会  
地址: 南京市北京东路 71 号 邮政编码: 210008  
电话: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica  
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China  
Tel: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正  
主 管 中 国 科 学 院  
主 办 中 国 土 壤 学 会  
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng  
Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Soil Science Society of China  
Undertaken by Institute of Soil Science,  
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社  
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717

Published by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司  
总发行 科 学 出 版 社  
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717  
电话: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company  
Distributed by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China  
Tel: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司  
地址: 北京 399 信箱 邮政编码: 100044

Foreign China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00 元

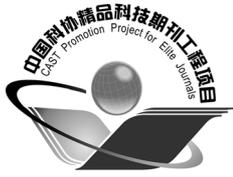
国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156



# 土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 4 期 2015 年 7 月

## 目次

### 综述与评论

亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物生态学研究进展····· 沈李东 (713)

### 土壤科学与现代农业

近30年江西省耕地土壤全氮含量时空变化特征····· 赵小敏 邵 华 石庆华等 (723)

北京市土壤重金属潜在风险预警管理研究····· 蒋红群 王彬武 刘晓娜等 (731)

秸秆深还对土壤团聚体中胡敏酸结构特征的影响····· 朱 姝 窦 森 陈丽珍 (747)

生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响····· 俞映惊 薛利红 杨林章等 (759)

水肥对高产无性系油茶果实产量的影响····· 张文元 郭晓敏 涂淑萍等 (768)

### 研究论文

基于VRML的土壤电导率三维空间变异性虚拟现实建模研究····· 李洪义 顾呈剑 但承龙等 (776)

不同样点数量对土壤有机质空间变异表达的影响····· 海 南 赵永存 田 康等 (783)

基于稳定同位素的土壤水分运动特征····· 靳宇蓉 鲁克新 李 鹏等 (792)

中国玉米区域氮磷钾肥推荐用量及肥料配方研究····· 吴良泉 武 良 崔振岭等 (802)

不同施肥方式下滩涂围垦农田土壤有机碳及团聚体有机碳的分布····· 候晓静 杨劲松 王相平等 (818)

长期施肥对浙江稻田土壤团聚体及其有机碳分布的影响····· 毛霞丽 陆扣萍 何丽芝等 (828)

不同时期施用生物炭对稻田N<sub>2</sub>O和CH<sub>4</sub>排放的影响····· 李 露 周自强 潘晓健等 (839)

秸秆生物炭对潮土作物产量和土壤性状的影响····· 刘 园 M. Jamal Khan 靳海洋等 (849)

单一电解质体系下恒电荷土壤胶体扩散双电层中滑动层厚度的计算····· 丁武泉 朱启红 王 磊等 (859)

化工厂遗留地铬污染土壤化学淋洗修复研究····· 李世业 成杰民 (869)

离子型稀土矿尾砂地植被恢复障碍因子研究····· 刘文深 刘 畅 王志威等 (879)

辽东与山东半岛土壤中有机氯农药残留特征研究····· 朱英月 刘全永 李 贺等 (888)

长期冬种绿肥改变红壤稻田土壤微生物生物量特性····· 高嵩涓 曹卫东 白金顺等 (902)

豆科间作对番茄产量、土壤养分及酶活性的影响····· 代会会 胡雪峰 曹明阳等 (911)

### 研究简报

蚕豆根系分泌物中氨基酸含量与枯萎病的关系····· 董 艳 董 坤 汤 利等 (919)

小麦与蚕豆间作对根际真菌代谢功能多样性的影响····· 胡国彬 董 坤 董 艳等 (926)

不同年限毛竹林土壤固氮菌群落结构和丰度的演变····· 何冬华 沈秋兰 徐秋芳等 (934)

长期不同施肥模式下砂姜黑土的固碳效应分析····· 李 玮 孔令聪 张存岭等 (943)

果园生草对<sup>15</sup>N利用及土壤累积的影响····· 彭 玲 文 昭 安 欣等 (950)

封面图片: 离子型稀土矿废弃地全景 (由汤叶涛、刘文深提供)

DOI: 10.11766/trxb201406070271

# 辽东与山东半岛土壤中有有机氯农药残留特征研究\*

朱英月<sup>1</sup> 刘全永<sup>2</sup> 李贺<sup>1</sup> 佟晓颖<sup>3</sup> 李绍敏<sup>1</sup> 李清波<sup>1†</sup>

(1 大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁大连 116026)

(2 商丘职业技术学院生物工程系, 河南商丘 476005)

(3 大连市环境监测中心, 辽宁大连 116000)

**摘要** 2005—2008年在辽东半岛和山东半岛15个市县采集了265个土壤样品, 对其10种有机氯农药进行了分析, 研究该地区土壤中硫丹、HCH和DDT残留情况及其空间分布特征。结果表明, 山东半岛土壤中硫丹残留量为 $6.30 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 为辽东半岛的9倍; HCHs残留量为 $4.82 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 为辽东半岛的1.3倍; 辽东半岛土壤中DDTs残留量为 $45.70 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 为山东半岛的2.5倍。山东半岛 $\alpha$ -HCH、 $p, p'$ -DDE、 $p, p'$ -DDT的检出率均高于80%, 辽东半岛 $\beta$ -HCH、 $p, p'$ -DDE检出率均高于80%。不同种植方式, 辽东半岛土壤OCPs残留量: 果园>玉米地>菜地>草地>水稻田; 山东半岛土壤OCPs残留量: 果园>菜地>玉米地>麦田>棉田。与国内其他地区相比, 该地区硫丹残留量相对较低, HCHs和DDTs残留量超过国家《土壤环境质量标准》(GB15618-2008)一级标准的土壤样品分别占样品总数的4.53%和9.05%。

**关键词** 有机氯农药; 辽东半岛; 山东半岛; 残留特征; 种植方式

**中图分类号** X53; X592 **文献标识码** A

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 具有持久性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 能在大气环境中长距离迁移, 对人类健康和生态环境具有不利影响。六六六 (HCH) 和滴滴涕 (DDT) 在国内已经被禁止使用三十多年, 在2011年5月刚结束的《斯德哥尔摩公约》第五次缔约方大会上, 将硫丹列为持久性有机污染物, 这意味着硫丹也将全球禁用。

20世纪70年代, 我国棉田OCPs使用量最大, 土壤中HCHs的残留量高达 $11\ 680 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1980和1985年全国农田耕层土壤中HCHs残留量分别为 $742 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $181 \sim 254 \mu\text{g kg}^{-1}$  [1], 与70年代相比呈明显下降趋势。至20世纪90年代末, 土壤中OCPs残留量已大大降低, 但检出率仍很高, DDT在各种土壤中检出率一般为100%, HCH在果园和菜地土壤中检出率也达100% [2]。我国从20世纪50年代开始使用DDT和HCH, 至1983年被禁止生产,

国内总共生产了 $4.90 \times 10^9 \text{ kg}$  HCHs和 $4.0 \times 10^8 \text{ kg}$  DDTs, 分别占全球产量的33%和20% [3]。据估计, 1994—2004年, 中国大约使用了 $2.57 \times 10^7 \text{ kg}$  硫丹, 年均使用量为 $2.3 \times 10^6 \text{ kg}$ , 1994—1997年年均使用量为 $1.425 \times 10^6 \text{ kg}$ , 1998—2004年年均使用量为 $2.8 \times 10^6 \text{ kg}$  [4]。

近年来, 关于辽东和山东地区土壤中有有机氯农药的研究曾有报道。如山东烟台市 [5] 表层土壤中DDTs检出率为34.59%, HCHs检出率为2%, 辽北农田 [6] 未检出 $\alpha$ -硫丹和 $\beta$ -硫丹。且文献对OCPs的研究多集中于HCH和DDT。关于不同土地利用类型土壤中OCPs含量特征也有大量报道, 如湛江市 [7] 不同利用类型土壤中硫丹残留量为水田>菜地>果园,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HCH,  $p, p'$ -DDE为菜地>水田>果园,  $\delta$ -HCH和 $p, p'$ -DDD为菜地>果园>水田。广东省典型区域 [8] 菜地、香蕉地和水稻田的有机氯农药残留量明显高于旱坡果园地

\* 国家自然科学基金项目 (40671166, 41371448) 资助

† 通讯作者, E-mail: drliqb@163.com

作者简介: 朱英月 (1989—), 女, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要从事环境监测研究。E-mail: 1149576601@qq.com

收稿日期: 2014-06-07; 收到修改稿日期: 2015-01-16

和甘蔗地。然而，已有文献中的研究区域较小，对硫丹的残留研究报道较少，并且缺少辽东和山东半岛土壤中OCPs的研究数据。本文旨在调查辽东和山东半岛区域土壤中OCPs的残留量的年度变化和空间分布，分析不同种植方式土壤中OCPs的残留情况，阐明两个半岛土壤中OCPs的残留特征。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

2005—2008年采集了辽东半岛和山东半岛表层土壤样品265个。土壤样品采用梅花布点法采集，用不锈钢铲采集表层(0~20 cm)土壤1 kg，然后将5点土壤均匀混合，最后取1 kg左右的土壤

放入棕色玻璃瓶中带回实验室。土壤样品在实验室自然风干、玛瑙研钵磨细，过60目筛后置于冰箱中冷藏备用。采样点如图1所示，包括辽宁和山东两省的十五个市县(辽宁省的大连(大连市区、金州区、旅顺口区)( $n=22$ )、长海( $n=5$ )、普兰店( $n=14$ )、瓦房店( $n=25$ )、庄河( $n=10$ )、盖州( $n=11$ )、大洼( $n=13$ )、凌海( $n=16$ )、兴城( $n=17$ )和绥中( $n=18$ )；山东省的沾化( $n=18$ )、寿光( $n=40$ )、莱州( $n=16$ )、蓬莱( $n=20$ )和荣成( $n=20$ )。辽东半岛土壤样品有机质含量范围为 $5.20 \sim 31.40 \text{ g kg}^{-1}$ ，平均值为 $17.50 \text{ g kg}^{-1}$ ；pH范围为 $3.85 \sim 8.60$ ，平均值为 $6.19$ 。山东半岛土壤样品有机质含量范围为 $8.60 \sim 22.60 \text{ g kg}^{-1}$ ，平均值为 $12.81 \text{ g kg}^{-1}$ ；pH范围为 $5.20 \sim 8.10$ ，平均值为 $6.78$ 。

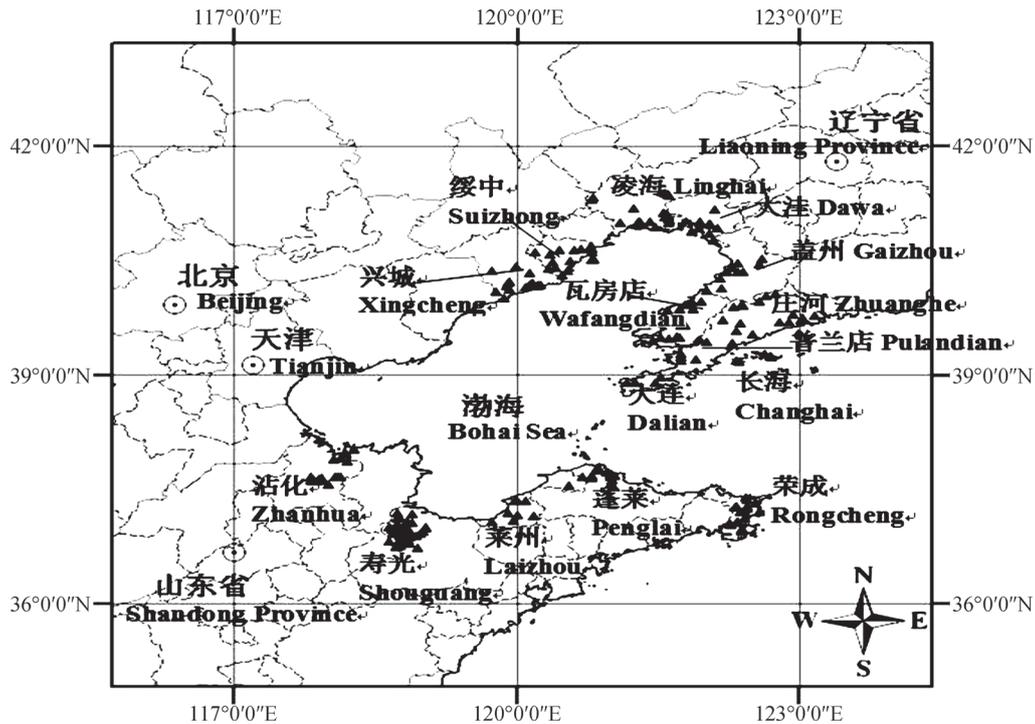


图1 采样点示意图

Fig. 1 Map of soil sampling sites

### 1.2 试验材料与仪器

试剂：正己烷、丙酮、石油醚、二氯甲烷，均为色谱纯。

填料：硅胶(100~200目)：130℃活化16 h，加入3%去离子水去活，充分混匀置于干燥器中平衡6 h后待用；中性氧化铝(100~200目)：400℃活化16 h，加入6%去离子水去活，充分混匀置于干燥器中平衡6 h后待用；无水硫酸钠：分析

纯，400℃烘4 h后置于干燥器中待用。

有机氯农药标准物质： $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹硫酸盐； $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和 $\delta$ -HCH； $p$ 、 $p'$ -DDT、 $p$ 、 $p'$ -DDE、 $p$ 、 $p'$ -DDD的OCPs混标购自美国Supelco公司。四氯间二甲苯购自美国Supelco公司；PCB209购自德国Dr.Ehrenstorfer公司。

仪器：数控超声波清洗器(KQ-500DE型，昆山市超声仪器有限公司)；旋转蒸发仪(EYELA

N-1001型, 上海爱朗仪器有限公司); 四通道色谱分离仪 (CHRO\_400, 赛茨科技(大连)有限公司); 氮吹仪 (EYELA MG-2200型, 日本东京理化株式会社); 气相色谱仪 (GC-ECD, 岛津2010气相色谱); HP-5MS毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国Agilent Co. Ltd.)。

### 1.3 样品分析

称10g自然风干的土壤样品装入离心管中。每批试验中随机抽取一个样品加入回收率指示物PCB209。加入30 ml丙酮/石油醚 (1/3, V/V) 浸泡16 h, 超声波提取15 min, 经离心后, 将上清液通过铺有定量滤纸的漏斗转移至圆底烧瓶, 重复上述提取步骤2次, 合并上清液, 旋转蒸发至近干, 然后加入5 ml正己烷转换剂替换, 浓缩至1 ml。

将浓缩液通过依次填有脱脂棉、硅胶 (约10 cm, 经活化)、中性氧化铝 (约10 cm, 经活化) 和无水硫酸钠 (1~2 cm, 经活化) 的直径为1 cm, 长25 cm的玻璃层析柱 (干法装柱, 用20 ml正己烷进行柱平衡), 用正己烷/二氯甲烷 (1/1, V/V) 的混合液淋洗, 用圆底烧瓶接收淋洗液30 ml, 该过程在四通道色谱仪中完成。将淋洗液旋蒸至近干, 然后加入5 ml正己烷替换溶剂后浓缩至200 μl, 转移至样品瓶中, 反复润洗圆底烧瓶3次, 润洗液一并转移至样品瓶中。用氮气吹干定容至1 ml, 加入内标物四氯间二甲苯, 进行GC分析。

样品的分析测试均实行三级质量保证和质量控制, 即用回收率指示物、空白样、3个平行样控制样品预处理的质量。化合物的定量采用6点校正曲线和内标法分析。最后结果经空白扣除和回收率校正, OCPs方法检出限为0.010~0.037 μg kg<sup>-1</sup>, 方法回收率为69.71%~128.9%, 相对标准偏差RSD为0.24%~24.97%。

### 1.4 色谱条件

载气为高纯氮气, 纯度≥99.99%, 不分流进样, 进样量为1.0 μl; 柱流量为0.81 ml min<sup>-1</sup>; 进样口温度为250 °C; 检测器温度为300 °C; 柱升温程序为: 初始温度150 °C, 保持1 min; 以25 °C min<sup>-1</sup>的速率升温至200 °C, 保持2 min; 再以8 °C min<sup>-1</sup>的速率升温至300 °C, 保持8 min。

### 1.5 数据处理

数据统计分析采用SPSS17.0软件, 作图采用ArcGIS 9.0, Origin8.0软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同年份土壤中OCPs的残留情况

#### 2.1.1 辽东半岛土壤中OCPs残留量的年度变化

不同年份辽东半岛土壤中OCPs残留情况如图2。从2005—2007年, 硫丹 (α-硫丹+β-硫丹+硫丹硫酸盐) 呈下降趋势, 其中α-硫丹呈上升趋势, 2006年β-硫丹残留量相对较高, 表明该地区有硫丹的输入。2007年β-硫丹的残留量较2006年有所降低, 硫丹硫酸盐残留量增高, 说明硫丹发生降解。3年间, HCHs (α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH) 变化不大, 其中β-HCH残留量最高, α-HCH/γ-HCH的比值均接近1, 表明这些地区最近可能有林丹的使用<sup>[9]</sup>。从2005—2007年, DDTs (*p*, *p'*-DDT+*p*, *p'*-DDE+*p*, *p'*-DDD) 呈上升趋势, 其中*p*, *p'*-DDT表现尤为明显, 说明该地区可能有DDT输入。*p*, *p'*-DDE的残留量均高于*p*, *p'*-DDD, 是因为采集的样品为表层土壤, 与空气接触较充分, DDT经微生物作用, 厌氧条件下降解为DDD, 好氧条件下降解为DDE<sup>[3]</sup>, 使得表层土壤中*p*, *p'*-DDE的残留量高于*p*, *p'*-DDD。

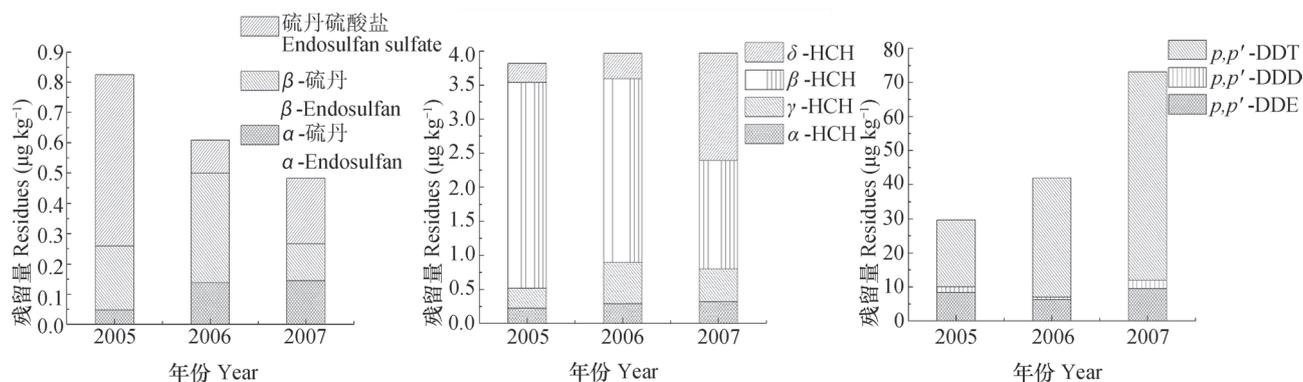


图2 不同年份辽东半岛土壤中OCPs的残留情况

Fig. 2 OCPs residues in soils from Liaodong Peninsula in different years

### 2.1.2 山东半岛土壤中OCPs残留量的年度变化

不同年份山东半岛土壤中OCPs残留情况如图3所示。2008年山东半岛 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹和硫丹硫酸盐残留量较2006年有所降低，表明该地区可能没有新的硫丹输入。2008年较2006年HCHs增加， $\alpha$ -HCH降低， $\gamma$ -HCH增加，且2008年 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH的比值远小于4，表明该地区受环境因素的影响，不排除有 $\gamma$ -HCH的输入。2006年和2008年相比DDTs变化不

大，2008年 $p, p'$ -DDE和 $p, p'$ -DDD残留量低于2006年， $p, p'$ -DDT残留量高于2006年，并且DDT/(DDD+DDE)的比值大于1，土壤中DDT经过长期的风化降解，如果此期间没有外来DDT进入，DDT/(DDD+DDE)的比值应该小于1<sup>[3]</sup>，因此该地区可能有DDT的输入。2006年和2008年 $p, p'$ -DDE的残留量均明显高于 $p, p'$ -DDD，主要是因为表层土壤与空气充分接触，好氧条件下DDT降解为DDE。

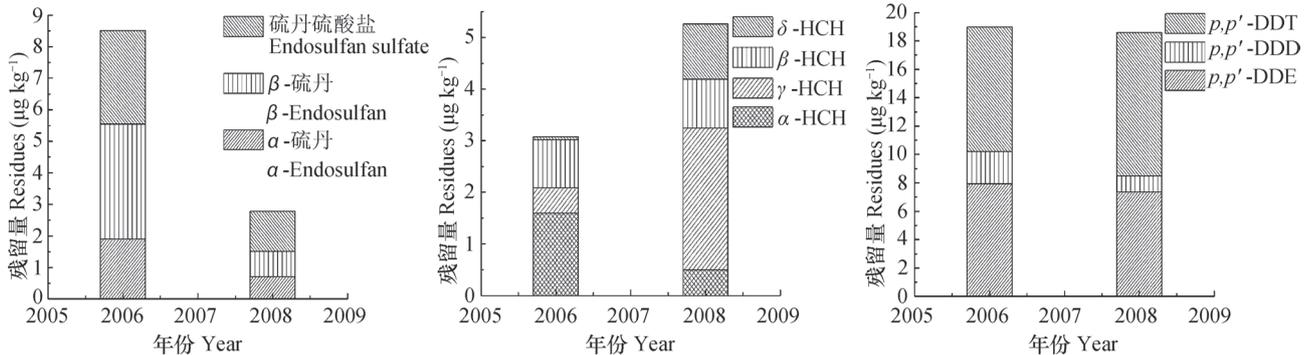


图3 不同年份山东半岛土壤中OCPs的残留情况

Fig. 3 OCPs residues in soils from Shandong Peninsula in different years

## 2.2 辽东和山东半岛土壤中OCPs的空间残留特征

### 2.2.1 辽东半岛土壤中OCPs残留量的空间分布特征

辽东半岛土壤中OCPs的残留量如图4所示。硫丹残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为兴城 (1.294) > 瓦房店 (0.728) > 普兰店 (0.576) > 大连 (0.354) > 盖州 (0.347) > 庄河 (0.276) > 绥中 (0.260) > 凌海 (0.229) > 长海 (0.100) > 大洼 (0.095)。由图4可以看出，辽东半岛各地区土壤中硫丹的残留量低于HCHs和DDTs。

辽东半岛土壤中硫丹检出率均低于52%，其中大连、大洼和兴城土壤样品硫丹硫酸盐/硫丹比值高于 $\alpha$ -硫丹/硫丹和 $\beta$ -硫丹/硫丹，如图5所示。因为 $\alpha$ -硫丹和 $\beta$ -硫丹在土壤中降解为硫丹硫酸盐，硫丹硫酸盐半衰期长于硫丹 ( $\alpha$ -硫丹， $\beta$ -硫丹)<sup>[10]</sup>。其他地区 $\beta$ -硫丹/硫丹比值高于 $\alpha$ -硫丹/硫丹和硫丹硫酸盐/硫丹，因为土壤中 $\beta$ -硫丹的半衰期长于 $\alpha$ -硫丹，且在温带地区土壤中 $\alpha$ -硫丹的挥发性较 $\beta$ -硫丹高<sup>[11]</sup>。

HCHs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为盖州 (10.46) > 大连 (6.484) > 普兰店 (5.419) > 长海 (4.117) > 瓦房店 (3.437) > 兴城 (2.703) > 绥中 (2.064) > 凌海 (1.293) > 庄河 (1.269) > 大洼 (0.618)。

瓦房店地区土壤中HCHs异构体残留量最高的

为 $\gamma$ -HCH，兴城地区为 $\delta$ -HCH，其他各地区均为 $\beta$ -HCH。由HCHs检出率可见，长海、普兰店、庄河、盖州地区HCH单体的检出率达100%。由于四种异构体中 $\gamma$ -HCH最易降解，辽东半岛土壤样品中 $\gamma$ -HCH的检出率较其他HCHs单体低，约75%的土样未检出 $\gamma$ -HCH。长海和绥中 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH的比值接近1，如图6所示。在151个土壤样品中约9.3%的土样中 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH的比值接近1，推断这些地区最近有林丹的使用；仅有1个样品 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH的比值大于7，说明土壤中HCH受到环境变化的影响<sup>[9]</sup>。

DDTs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为兴城 (110.9) > 盖州 (91.06) > 大连 (50.29) > 瓦房店 (44.63) > 凌海 (28.77) > 普兰店 (12.09) > 绥中 (11.32) > 长海 (6.568) > 庄河 (5.645) > 大洼 (0.867)。

辽东半岛 $p, p'$ -DDE检出率均高于88%，长海、普兰店、庄河、盖州、兴城 $p, p'$ -DDD检出率高于90%，由此可见，辽东半岛土壤中DDTs依然普遍存在。 $p, p'$ -DDT的检出率相对 $p, p'$ -DDE和 $p, p'$ -DDD较低，并且庄河和大洼未检出 $p, p'$ -DDT。在151个土壤样品中超过97%的样品DDE的残留量高于DDD，主要是因为表层土壤与空气充分接触，好氧条

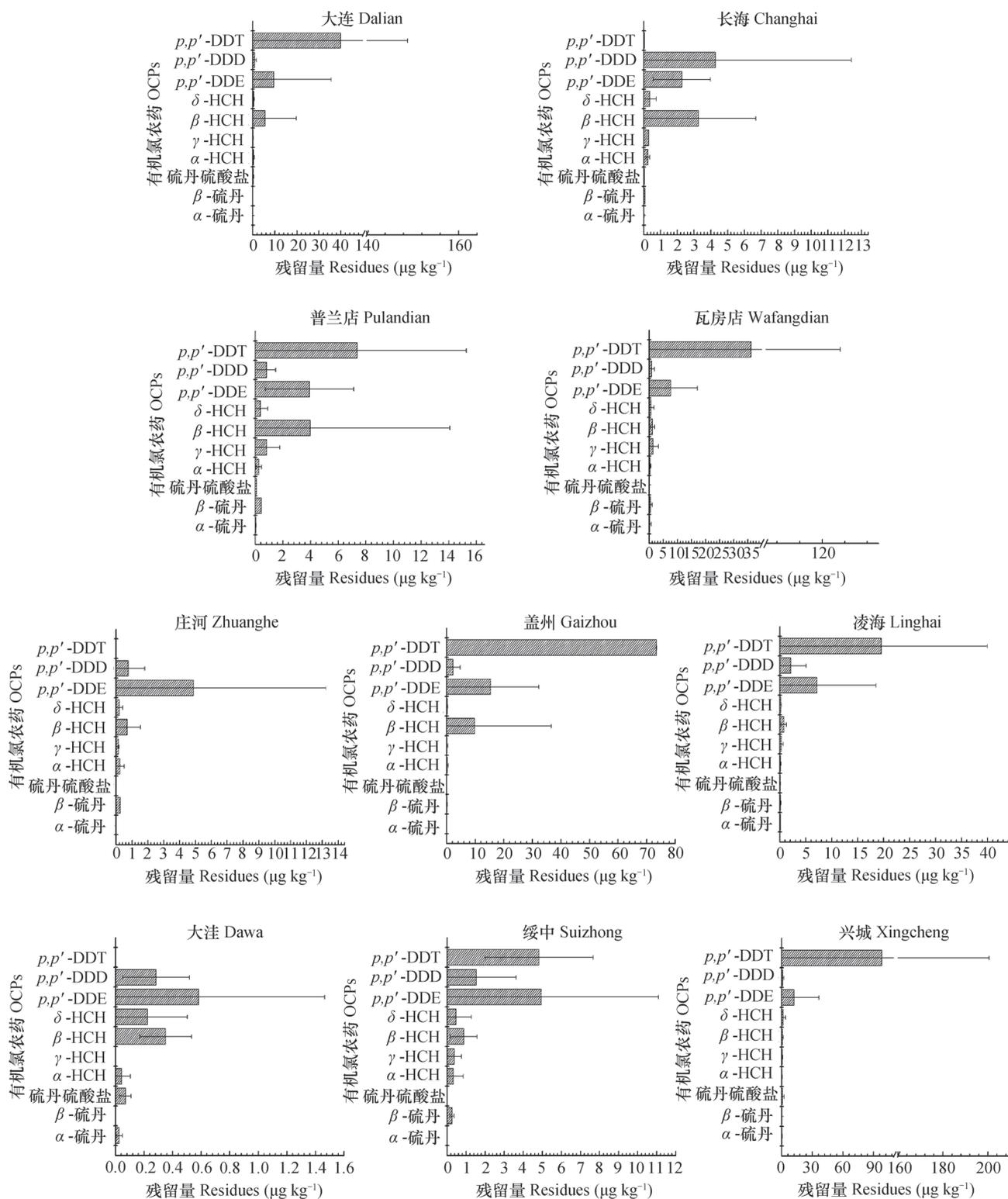
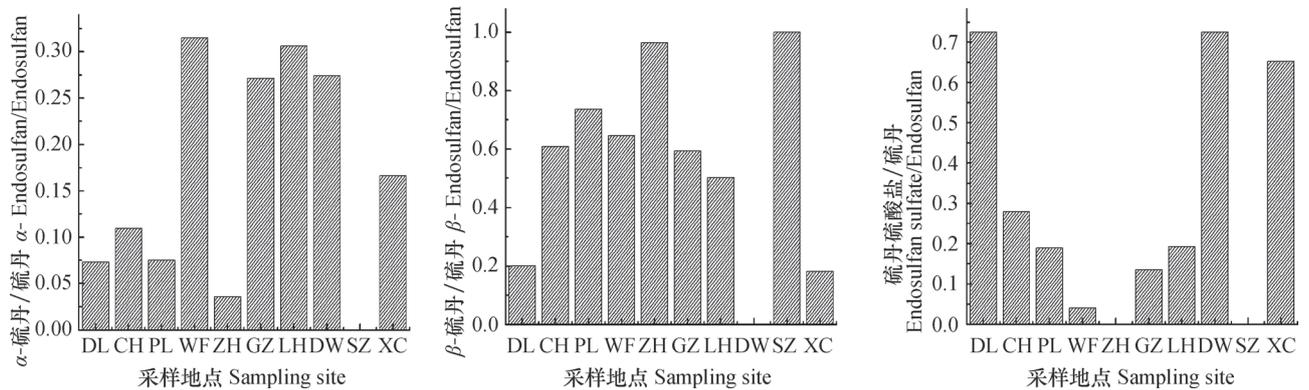


图4 辽东半岛土壤中有机氯农药的残留量

Fig. 4 Residues of OCPs in soils from Liaodong Peninsula



DL: 大连Dalian; CH: 长海Changhai; PL: 普兰店Pulandian; WF: 瓦房店Wafangdian; ZH: 庄河Zhuanghe;  
GZ: 盖州Gaizhou; LH: 凌海Linghai; DW: 大洼Dawa; SZ: 绥中Suizhong;; XC: 兴城Xingcheng

图5 辽东半岛土壤中 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹和硫丹硫酸盐与硫丹的比值

Fig. 5 Ratio of  $\alpha$ -Endosulfan/ Endosulfan,  $\beta$ -Endosulfan/ Endosulfan and Endosulfan sulfate/ Endosulfan in soils from Liaodong Peninsula

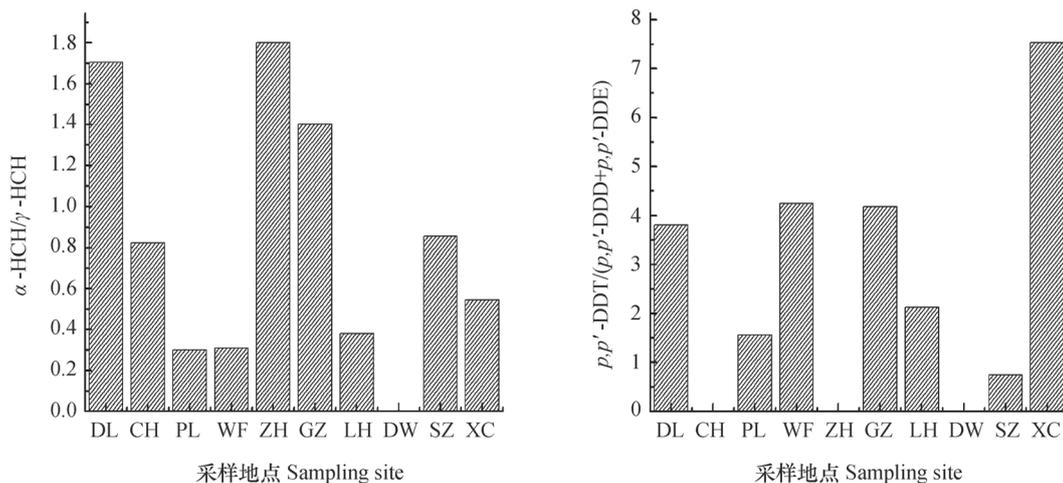


图6 辽东半岛土壤中 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH和 $p,p'$ -DDT/( $p,p'$ -DDD+ $p,p'$ -DDE)值

Fig. 6 Ratio Values of  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH and  $p,p'$ -DDT/( $p,p'$ -DDD+ $p,p'$ -DDE) in soils from Liaodong Peninsula

注: DL为大连, CH为长海, PL为普兰店, WF为瓦房店, ZH为庄河, GZ为盖州, LH为凌海, DW为大洼, SZ为绥中, XC为兴城

件下DDT降解为DDE。长海、大洼、庄河和绥中地区DDT/(DDD+DDE)的比值小于1,如图6所示。在151个样品中,约70%的样品DDT/(DDD+DDE)的比值小于1;其中65.8%的样品该比值小于0.1,表明土壤中DDT大部分通过生物降解转化为DDD和DDE,且没有外来DDT输入<sup>[3]</sup>。12%的土壤样品其比值高于2甚至更高,这些土壤样品中DDT的高残留可能来自环境中新的DDT输入。而新输入DDT很可能来自三氯杀螨醇,它被广泛用来防治棉花、果树和花卉上的棉铃虫。DDT是工业上合成三氯杀螨醇的一种原料,常作为杂质出现在三氯杀螨醇中。

辽东半岛DDTs残留量( $45.70 \mu\text{g kg}^{-1}$ )>HCHs

残留量( $3.85 \mu\text{g kg}^{-1}$ )>硫丹残留量( $0.680 \mu\text{g kg}^{-1}$ )。辽东半岛6个土壤样品HCHs残留量超过国家《土壤环境质量标准》(GB15618-2008)一级标准(HCHs小于 $0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ ),2个土壤样品HCHs残留量超过国家二级标准(HCHs小于 $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ );12个土壤样品DDTs残留量超过国家一级标准(DDTs小于 $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ ),2个土壤样品DDTs残留量超过国家二级标准(DDTs小于 $0.10 \text{ mg kg}^{-1}$ )。

**2.2.2 山东半岛土壤中OCPs残留量的空间分布特征** 山东半岛土壤中OCPs的残留量如图7所示。硫丹残留量( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )为寿光(7.398)>蓬莱(2.763)>荣成(0.138)>莱州(0.062)。

寿光 $\alpha$ -硫丹/硫丹比值为0.247。 $\beta$ -硫丹/硫丹

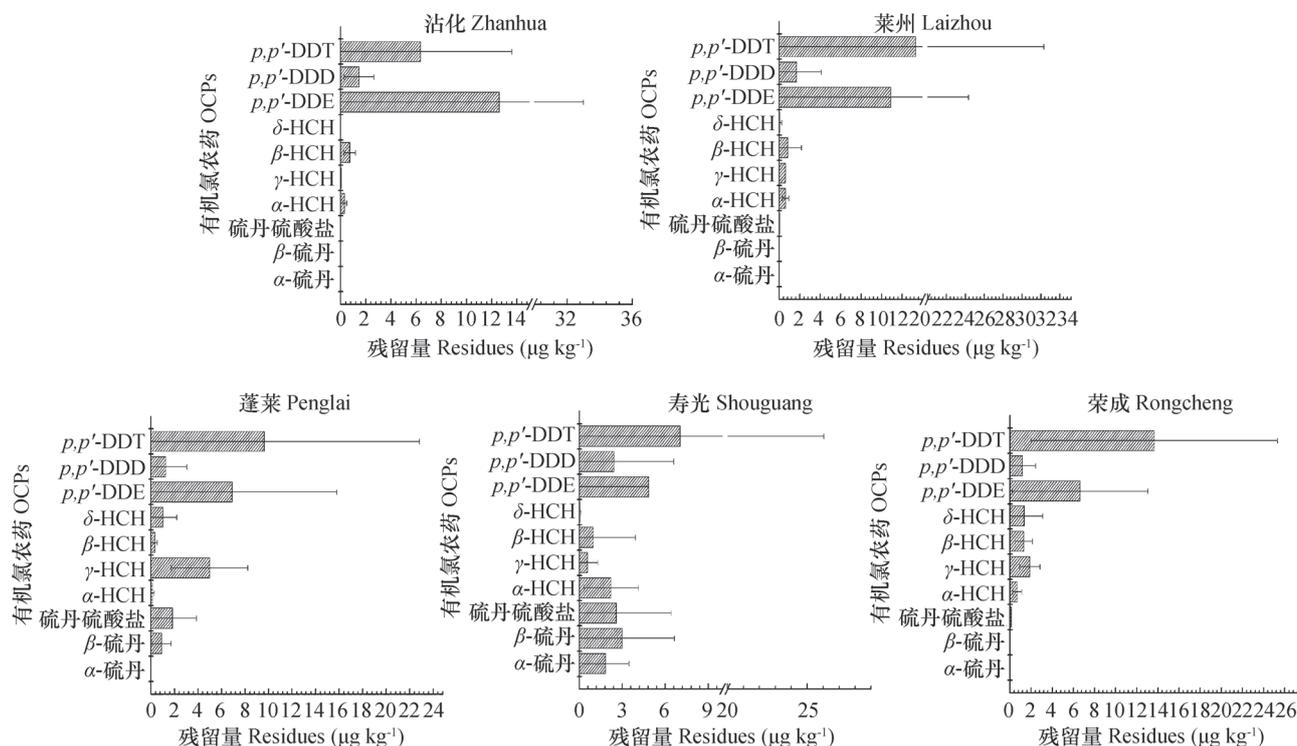


图7 山东半岛土壤中有有机氯农药的残留量

Fig. 7 Residues of OCPs in soils from Shandong Peninsula

为寿光 (0.402) > 蓬莱 (0.336)。硫丹硫酸盐/硫丹比值为荣成、莱州 (1.00) > 蓬莱 (0.664) > 寿光 (0.350)。

山东沾化土壤中硫丹未检出，荣成和莱州土壤中仅少量硫丹硫酸盐被检出，说明该地区硫丹使用量很少。山东寿光硫丹残留量较高，硫丹主要用于防治棉花、谷物、果树、蔬菜、烟草等作物上咀嚼式和刺吸式口器害虫，寿光土壤样品采自菜地和麦田，其中检出残留硫丹的土壤绝大部分来自菜地，菜地更易遭受虫害，推测寿光在种植蔬菜过程中有硫丹的使用。蓬莱土壤样品β-硫丹和硫丹硫酸盐残留量较高，而α-硫丹由于半衰期较短，挥发性较高<sup>[11]</sup>，未检出α-硫丹，可能是蓬莱地区在过去一段时间有硫丹的使用并且使用量较大。

HCHs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为蓬莱 (6.511) > 荣成 (5.248) > 寿光 (3.813) > 莱州 (2.134) > 沾化 (1.117)。α-HCH / γ-HCH的比值为沾化 (4.95) > 寿光 (3.85) > 莱州 (0.994) > 荣成 (0.371) > 蓬莱 (0.028)。

从空间分布来看，山东半岛各研究区域HCH残留特征各异，蓬莱和荣成土壤样品中残留量最高的异构体是γ-HCH，沾化和莱州土壤样品中

为β-HCH，寿光为α-HCH。由于四种异构体中γ-HCH最易降解，土壤样品中γ-HCH的检出率较其他HCHs单体低，山东半岛114个样品中57%的土样未检出γ-HCH；约9.6%的土样中α-HCH / γ-HCH的比值接近1，说明这些地区最近可能有林丹的使用；7%的土样α-HCH / γ-HCH的比值大于7，说明土壤中HCH受到环境变化的影响<sup>[9]</sup>。

DDTs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为莱州 (25.91) > 荣成 (21.52) > 沾化 (20.41) > 蓬莱 (17.79) > 寿光 (14.30)。DDT / (DDD+DDE) 的比值为荣成 (1.742) > 蓬莱 (1.181) > 莱州 (1.059) > 寿光 (0.969) > 沾化 (0.451)。

山东半岛p, p' -DDT的检出率为100%，p, p' -DDE的检出率高于95%，表明土壤中DDTs依然普遍存在，并且p, p' -DDT大部分降解转化为p, p' -DDE和p, p' -DDD。土壤中DDT经过长期的风化降解，如果在这期间没有外来DDT输入，DDT / (DDD+DDE)的比值应小于1，山东半岛114个样品中，约98%的样品DDE的残留量高于DDD，主要是因为表层土壤与空气充分接触，好氧条件下降解为DDE。仅有31%的样品DDT / (DDD+DDE)的比

值小于1但均大于0.1 (美国土壤中该比值小于0.1<sup>[3]</sup>), 可能是由于中国禁止生产DDT时间较晚。有40%的土壤样品其比值高于2, 可能与DDT本身难降解或环境中新的DDT输入有关。

山东半岛DDTs残留量 ( $18.66 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > 硫丹残留量 ( $6.30 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > HCHs残留量 ( $4.82 \mu\text{g kg}^{-1}$ )。山东半岛6个土壤样品HCHs残留量超过国家一级标准 (HCHs小于 $0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 所有样品HCHs残留量均符合国家二级标准 (HCHs小于 $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ )。12个土壤样品DDTs残留量超过国家《土

壤环境质量标准》(GB15618-2008) 一级标准 (DDTs小于 $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 3个土壤样品DDTs残留量超过国家二级标准 (DDTs小于 $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ )。

### 2.3 不同种植方式土壤中OCPs的残留特征

**2.3.1 辽东半岛不同种植方式土壤中OCPs的残留特征** 辽东半岛不同种植方式下土壤有机氯农药的残留情况见表1。在中国, 硫丹仅在农业上使用, 主要用于防治棉花、茶叶、果树、蔬菜、烟草等的害虫<sup>[12]</sup>, 草地土壤中少有硫丹的使用, 大连市草地土壤中未检出硫丹。

表1 辽东半岛不同种植方式土壤中有机氯农药的残留量

Table 1 Residues of OCPs in soils from Liaodong Peninsula relative to different type of land use ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )

种植方式 Land uses	$\alpha$ -硫丹	$\beta$ -硫丹	硫丹硫酸盐		$\gamma$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\delta$ -HCH	$p,p'$ -DDE	$p,p'$ -DDD	$p,p'$ -DDT
	$\alpha$ -Endosulfan	$\beta$ -Endosulfan	Endosulfan	$\alpha$ -HCH						
菜地 Vegetable garden	$0.02 \pm 0.00$	$0.17 \pm 0.10$	$0.20 \pm 0.19$	$0.26 \pm 0.12$	$0.30 \pm 0.15$	$7.36 \pm 12.90$	$0.31 \pm 0.27$	$6.93 \pm 8.62$	$0.77 \pm 1.03$	$23.03 \pm 4.23$
草地 Grass land	ND	ND	ND	ND	ND	$2.53 \pm 2.98$	ND	$4.19 \pm 3.96$	ND	$5.98 \pm 3.82$
果园 Orchard	$0.21 \pm 0.46$	$0.40 \pm 0.50$	$0.03 \pm 0.02$	$0.31 \pm 0.27$	$0.73 \pm 1.26$	$5.02 \pm 17.21$	$0.51 \pm 0.93$	$10.28 \pm 20.84$	$2.32 \pm 4.50$	$40.1 \pm 101.6$
水稻田 Paddy field	$0.03 \pm 0.02$	$0.12 \pm 0.06$	$0.06 \pm 0.03$	$0.07 \pm 0.05$	$0.14 \pm 0.04$	$0.82 \pm 1.38$	$0.18 \pm 0.21$	$2.49 \pm 5.13$	$1.49 \pm 2.35$	$4.89 \pm 0.00$
玉米地 Corn field	$0.07 \pm 0.11$	$0.24 \pm 0.12$	$0.50 \pm 1.19$	$0.27 \pm 0.32$	$0.43 \pm 0.58$	$1.12 \pm 1.36$	$0.52 \pm 1.26$	$7.17 \pm 13.80$	$1.09 \pm 1.33$	$44.73 \pm 70.40$
总体Total	$0.13 \pm 0.32$	$0.26 \pm 0.25$	$0.29 \pm 0.85$	$0.26 \pm 0.29$	$0.46 \pm 0.71$	$2.67 \pm 10.00$	$0.46 \pm 1.05$	$7.31 \pm 15.13$	$1.35 \pm 2.38$	$37.04 \pm 82.41$

注: ND表示未检出 Note: ND means not detected

由表1可知,  $\alpha$ -硫丹残留量为果园>玉米地>水稻田>菜地。 $\beta$ -硫丹残留量为果园>玉米地>菜地>水稻田。硫丹硫酸盐残留量为玉米地>菜地>水稻田>果园。总体而言, 硫丹残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为玉米田 ( $0.810$ ) > 果园 ( $0.640$ ) > 菜地 ( $0.390$ ) > 水稻田 ( $0.210$ )。

所有种植方式土壤中 $\beta$ -硫丹的残留量均大于 $\alpha$ -硫丹, 这与相关报道结果一致<sup>[13]</sup>。

$\alpha$ -HCH残留量为果园>玉米地>菜地>水稻田。 $\beta$ -HCH残留量为菜地>果园>草地>玉米地>水稻田。 $\gamma$ -HCH残留量为果园>玉米地>菜地>水稻田。 $\delta$ -HCH残留量为玉米地>果园>菜地>水稻田。HCHs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为菜地 ( $8.230$ ) > 果园

( $6.570$ ) > 草地 ( $2.530$ ) > 玉米地 ( $2.340$ ) > 水稻田 ( $1.210$ )。所有种植方式土壤中 $\beta$ -HCH所占比例较高, 因为 $\beta$ -HCH理化性质在HCH异构体中最稳定, 土壤中HCH的大量残留表明该地曾大量使用过HCH。

$p, p'$ -DDT残留量为玉米地>果园>菜地>水稻田。 $p, p'$ -DDE残留量为果园>玉米地>菜地>草地>水稻田。 $p, p'$ -DDD残留量为果园>水稻田>玉米地>菜地。

不同种植方式的土壤样品中DDTs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为玉米地 ( $52.99$ ) > 果园 ( $52.71$ ) > 菜地 ( $30.73$ ) > 草地 ( $10.17$ ) > 水稻田 ( $8.87$ )。不同种植方式土壤中 $p, p'$ -DDE和 $p, p'$ -DDT所占比重

较高。

不同种植方式土壤中, 辽东半岛10种OCPs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为果园 (59.92) > 玉米地 (56.14) > 菜地 (39.35) > 草地 (12.71) > 水稻田 (10.29)。

不同种植方式的土壤中OCPs残留情况有差异, 主要原因是因为种植作物和农药施用量不同; 而不同种植方式的土壤又会拥有不同的理化性质、翻耕程度、透气性和微生物种类, 造成农药不同的

降解速度, 导致其残留和分布差异<sup>[8]</sup>。干燥条件不利于OCPs的脱氯还原降解<sup>[14]</sup>, 相反, 潮湿环境中其脱氯还原降解更易进行。且水稻田中有机质含量较低, 因此水稻田中OCPs残留量低于菜地、果园、草地和玉米地。

**2.3.2 山东半岛不同种植方式土壤中OCPs的残留特征** 山东半岛土壤中OCPs残留量见表2。棉田土壤中未检出硫丹, 可能是因为使用量较少。

表2 山东半岛不同种植方式土壤中有机氯农药的残留量

Table 2 Residues of OCPs in soils from Shandong Peninsula relative to type of land use ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )

种植方式 Land uses	$\alpha$ -硫丹 $\alpha$ -Endosulfan	$\beta$ -硫丹 $\beta$ -Endosulfan	硫丹硫酸盐 Endosulfan sulfate	$\alpha$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\delta$ -HCH	$p, p'$ -DDE	$p, p'$ -DDD	$p, p'$ -DDT
菜地 Vegetable garden	1.94 ± 1.74	3.21 ± 3.74	2.61 ± 3.30	0.92 ± 0.67	0.58 ± 0.48	0.76 ± 1.08	0.12 ± 0.18	5.33 ± 9.46	3.12 ± 5.43	10.45 ± 26.65
果园 Orchard	ND	1.23 ± 0.00	3.52 ± 0.00	0.25 ± 0.19	3.93 ± 0.00	0.95 ± 0.45	0.04 ± 0.05	17.83 ± 20.85	1.27 ± 1.14	9.14 ± 8.60
麦田 Wheat field	0.53 ± 0.75	0.69 ± 0.79	1.91 ± 3.86	1.37 ± 1.75	2.52 ± 2.88	1.21 ± 2.56	1.01 ± 1.40	5.83 ± 7.84	1.30 ± 1.65	9.36 ± 11.27
棉田 Cotton field	ND	ND	ND	0.99 ± 1.72	0.24 ± 0.25	0.54 ± 0.44	ND	8.66 ± 17.42	2.16 ± 2.01	6.04 ± 8.92
玉米地 Corn field	ND	ND	0.06 ± 0.00	0.59 ± 0.25	ND	0.39 ± 0.34	0.03 ± 0.02	12.01 ± 13.41	1.48 ± 2.13	12.16 ± 14.37
总体Total	1.63 ± 1.65	2.41 ± 3.31	2.26 ± 3.41	1.06 ± 1.43	2.10 ± 2.65	0.94 ± 1.97	0.72 ± 1.24	7.65 ± 12.00	1.58 ± 2.34	9.43 ± 15.54

注: ND表示未检出 Note: ND means not detected

$\alpha$ -硫丹残留量为菜地>麦田。 $\beta$ -硫丹残留量为菜地>果园>麦田。硫丹硫酸盐残留量为果园>菜地>麦田>玉米田。硫丹残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为菜地 (7.760) > 果园 (4.750) > 麦田 (3.130) > 玉米地 (0.060)。同样所有种植方式土壤中 $\beta$ -硫丹残留量均大于 $\alpha$ -硫丹, 这与辽东半岛结果一致, 且与相关报道结果一致<sup>[13]</sup>。

$\alpha$ -HCH残留量为麦田>棉田>菜地>玉米地>果园。 $\beta$ -HCH残留量为麦田>果园>菜地>棉田>玉米地。 $\gamma$ -HCH残留量为果园>麦田>菜地>棉田。 $\delta$ -HCH残留量为麦田>菜地>果园>玉米地。菜地、果园、麦田、棉田、玉米地 $\alpha$ -HCH检出率均为100%。

HCHs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为麦田 (6.110) > 果园 (5.170) > 菜地 (2.380) > 棉田 (1.770) > 玉米

地 (1.010)。除麦田和棉田外, 其他种植方式土壤中 $\beta$ -HCH所占比重较高, 主要是因为 $\beta$ -HCH具有分子内四个氯原子共平面的热力学稳定结构, 在四种异构体中保留时间最长<sup>[3]</sup>。 $\gamma$ -HCH易通过光化学反应转化为 $\alpha$ -HCH, 并且大量的 $\alpha$ -HCH可以转化为 $\beta$ -HCH<sup>[15]</sup>。

$p, p'$ -DDT残留量为玉米地>菜地>麦田>果园>棉田。 $p, p'$ -DDE残留量为果园>玉米地>棉田>麦田>菜地。 $p, p'$ -DDD残留量为菜地>棉田>玉米地>麦田>果园。菜地、果园、麦田、棉田、玉米地 $p, p'$ -DDT检出率均为100%。

不同种植方式土壤中DDTs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为果园 (28.24) > 玉米地 (25.65) > 菜地 (18.90) > 棉田 (16.86) > 麦田 (16.49)。不同种植方式土壤中 $p, p'$ -DDE和 $p, p'$ -DDT所占

比例较高。由于表层土壤与空气充分接触, DDD残留量低于DDE。

不同种植方式土壤中, 山东半岛OCPs残留量 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) 为果园 (38.16) > 菜地 (29.04) > 玉米地 (26.72) > 麦田 (25.73) > 棉田 (18.63)。

#### 2.4 辽东和山东半岛OCPs残留情况比较

山东半岛土壤中硫丹残留量为  $6.30 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 为辽东半岛的9倍。且 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹和硫丹硫酸盐的残留量山东半岛也均高于辽东半岛。这与1994—2004年硫丹的使用情况相一致, 山东省硫丹使用量为3 000 t, 辽宁省为100~500 t<sup>[4]</sup>。

山东半岛HCHs残留量为  $4.82 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 为辽东半岛的1.3倍。辽东半岛土壤中 $\beta$ -HCH残留量高于山东半岛, 其他异构体相反。辽东半岛土壤中 $\beta$ -HCH含量最高, 与珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征和波罗的海表面沉积物的研究结果一致<sup>[3]</sup>。主要是因为四种异构体中 $\beta$ -HCH化学反应活性最低, 在自然界保留时间最长<sup>[3]</sup>。 $\gamma$ -HCH易转化为 $\alpha$ -HCH, 并且大量的 $\alpha$ -HCH可转化为 $\beta$ -HCH<sup>[15]</sup>, 导致土壤中 $\beta$ -HCH残留量最高。

辽东半岛土壤中DDTs残留量为  $45.70 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 是山东半岛的2.5倍。两半岛土壤中DDD和DDE残留量相近, DDT残留量则是辽东半岛高于山东半岛。山东半岛DDT/(DDD+DDE)接近1, 说明DDT已发生降解; 而辽东半岛其比值为4.28, 远大于1, 说明辽东半岛近期可能有新的DDT输入<sup>[3]</sup>。

两半岛DDTs的残留量均高于HCHs, 一方面由

于DDT分子量较HCH大, 结构较稳定, 在水中的溶解度较HCH小, 蒸汽压较高, 导致HCH较DDT更易从土壤挥发至大气中<sup>[16]</sup>; 另一方面由于HCH在土壤中的残留期限(消失95%需要的年数)为3~20 a, 平均6.5 a; DDT为4~30 a, 平均10 a<sup>[17]</sup>。

#### 2.5 辽东和山东半岛土壤中OCPs残留量与国内其他地区比较

本研究中辽东和山东半岛土壤与其他地区土壤中硫丹、HCHs和DDTs残留量比较如表3和表4所示。结果显示, 本研究地区土壤中硫丹的残留量与雷州半岛<sup>[18]</sup>相近, 高于哈尔滨市<sup>[19]</sup>土壤, 大约为广东典型区域<sup>[8]</sup>(汕头市、湛江市、东莞市、惠州市、中山市、珠海市和佛山市顺德区)农业土壤中残留量的1/5, 是湖北襄樊地区<sup>[22]</sup>的1/2。整体而言, 辽东和山东半岛土壤中硫丹残留量较低。

本研究区域中HCHs的平均残留量约为苏南地区<sup>[25]</sup>的1/3, 湖南东部土壤<sup>[27]</sup>的1/5, 与青岛<sup>[24]</sup>、鲁西南地区<sup>[28]</sup>的污染程度相近, 高于湖北襄樊地区<sup>[22]</sup>, 辽东和山东半岛土壤HCHs残留量在国内处于中等水平。DDTs平均残留量与湖南东部地区<sup>[27]</sup>和青岛地区<sup>[24]</sup>一致, 约为北京平原区<sup>[23]</sup>的1/3, 苏南地区<sup>[25]</sup>的1/6, 辽东和山东半岛DDTs残留量在国内处于中等水平。辽东和山东半岛土壤中HCHs和DDTs残留量均不高, 未超过国家《土壤环境质量标准》(GB15618-2008)一级标准。

表3 辽东与山东半岛及其他地区土壤中硫丹的残留量比较

Table 3 Comparison of Liaodong and Shandong Peninsulas with other areas in residue of endosulfan in soil

地区(省、市) Location	硫丹 Endosulfan ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	数据来源 Data sources
辽东和山东半岛 Liaodong and Shandong Peninsulas	3.09	本研究 This study
雷州半岛 Leizhou Peninsula	3.09	[ 18 ]
广东省典型区域 Area typical of Guangdong	15.09	[ 8 ]
哈尔滨市 Harbin City	$3.373 \times 10^{-3}$	[ 19 ]
连云港某县 A county in Lianyungang	4.96	[ 20 ]
珠江三角洲 Pearl River Delta	2.37	[ 21 ]
湛江市 Zhanjiang City	4.31	[ 7 ]
湖北省襄樊市高新区 High technology zone in Xiangfan, Hubei	6.531	[ 22 ]

表4 辽东与山东半岛及其他地区土壤中HCHs和DDTs的残留量比较

Table 4 Comparison of Liaodong and Shandong Peninsulas with other areas in residue of HCHs and DDTs in soil

地区(省、市) Location	HCHs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	DDTs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	数据来源 Data sources
辽东和山东半岛 Liaodong and Shandong Peninsulas	4.69	26.83	本研究 This study
北京市平原区 Plain areas in Beijing	1.47	74.87	[ 23 ]
青岛地区 Qingdao	4.01	23.73	[ 24 ]
苏南 South Jiangsu	11.12	154	[ 25 ]
珠江三角洲 The Pearl River Delta	3.15	32.85	[ 26 ]
湖南东部 East Hunan	18.89	26.09	[ 27 ]
湖北省襄樊市高新区 High technology zone in Xiangfan, Hubei	1.131	2.885	[ 22 ]
鲁西南地区 Southwest Shandong	5.73	17.00	[ 28 ]

### 3 结 论

山东半岛土壤样品中 $\alpha$ -HCH和 $p, p'$ -DDT的检出率均为100%,  $p, p'$ -DDE的检出率均 $\geq 95\%$ 。辽东半岛土壤样品中 $\beta$ -HCH和 $p, p'$ -DDE的检出率均高于80%, 土壤中HCH和DDT依然普遍存在。山东半岛土壤中硫丹和HCHs残留量高于辽东半岛, DDTs残留量低于辽东半岛。与国内其他地区土壤中硫丹残留量相比, 采样区域土壤中硫丹残留量相对较低, HCHs和DDTs残留量超过国家《土壤环境质量标准》(GB15618-2008)一级标准的土壤样品分别占样品总数的4.53%和9.05%, 其余采样点均未超过国家《土壤环境质量标准》(GB15618-2008)一级标准。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Cai D J. Dynamics, fate and toxicity of pesticides in soil and groundwater and remediation strategies in mainland China//Soil and groundwater pollution and remediation, 2000: 225—253
- [ 2 ] 赵玲, 马永军. 有机氯农药在农业环境中残留现状分析. 农业环境与发展, 2001 ( 1 ): 37—39. Zhao L, Ma Y J. Residual levels of organochlorine pesticides in agro-environment ( In Chinese ). Agro-Environment and Development, 2001 ( 1 ): 37—39
- [ 3 ] 马晓轩, 冉勇. 珠江三角洲土壤中的有机氯农药的分布特征. 生态环境学报, 2009, 18 ( 1 ): 134—137. Ma X X, Ran Y. The research for organochlorine pesticides in soils of the Pearl River Delta ( In Chinese ). Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18 ( 1 ): 134—137
- [ 4 ] Jia H, Li Y F, Wang D, et al. Endosulfan in China 1: Gridded usage inventories. Environmental Science and Pollution Research, 2009, 16: 295—301
- [ 5 ] 代杰瑞, 张杰, 喻超, 等. 山东烟台市土壤中有有机氯农药的残留及来源研究. 地球与环境, 2012, 40 ( 1 ): 50—56. Dai J R, Zhang J, Yu C, et al. Research on residues and sources of organochlorine pesticides in soil of Yantai, Shandong Province ( In Chinese ). Earth and Environment, 2012, 40 ( 1 ): 50—56
- [ 6 ] 王万红, 王颜红, 王世成, 等. 辽北农田土壤除草剂和有机氯农药残留特征. 土壤通报, 2010, 41 ( 3 ): 716—721. Wang W H, Wang Y H, Wang S C, et al. Residual characteristics of herbicides and organochlorine pesticides in agricultural soils in Northern Liaoning Province ( In Chinese ). Chinese Journal of Soil Science, 2010, 41 ( 3 ): 716—721
- [ 7 ] 马瑾, 邱兴华, 周永章, 等. 湛江市土壤有机氯农药残留状况及空间分布特征. 地理学报, 2010, 65 ( 1 ): 103—112. Ma J, Qiu X H, Zhou Y Z, et al. Residues and spatial distributions of OCPs in soils of Zhanjiang ( In Chinese ). Acta Geographica Sinica, 2010, 65 ( 1 ): 103—112
- [ 8 ] 杨国义, 万开, 张天彬, 等. 广东省典型区域农业土壤中有有机氯农药含量及分布特征. 农业环境科学学报, 2007, 26 ( 5 ): 1619—1623. Yang G Y, Wan K, Zhang T B, et al. Residues and distribution characteristics of organochlorine pesticides in agricultural soils from typical areas of Guangdong Province ( In Chinese ). Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26 ( 5 ): 1619—1623
- [ 9 ] 马瑾, 邱兴华, 周永章, 等. 基于多元地统计和GIS的珠江三角洲典型区域土壤有机氯农药残留状况及其空间分布研究. 土壤学报, 2010, 47 ( 3 ): 439—450. Ma J, Qiu X H, Zhou Y Z, et al. Multivariate geostatistics and GIS-based approach to studying residues and spatial distribution of OCPs in soils of Huizhou City, China

- (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (3): 439—450
- [10] 竺利红. 硫丹残留及其微生物降解研究进展. *中国农学通报*, 2011, 27 (18): 242—245. Zhu L H. Advance on endosulfan residue and its microbial degradation (In Chinese). *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27 (18): 242—245
- [11] Antonious G F, Byers M E, Snyder J C. Residues and fate of endosulfan on field-grown pepper and tomato. *Pesticide Science*, 1998, 54: 61—67
- [12] 亢卫民, 肖德雄, 郭少忠. 硫丹残留警钟再次敲响. *中国检验检疫*, 2007, 5: 16—17. Kang W M, Xiao D X, Guo S Z. Endosulfan residues sounded fresh alarm (In Chinese). *China Inspection and Quarantine*, 2007, 5: 16—17
- [13] UNEP/POPs/POPRC.4/14, Proposal for listing endosulfan in the stockholm convention on persistent organic pollutants, 2008: 13—17
- [14] An Q, Dong Y H, Wang H, et al. Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soils in Nanjing area. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25 (4): 470—474
- [15] 周晓燕, 崔兆杰. 土壤及果树中HCH和DDT残留及分布规律研究. *环境科学与技术*, 2009, 32 (5): 62—65. Zhou X Y, Cui Z J. Residues and distributions of HCH and DDT in orchard soil and apple trees (In Chinese). *Environmental Science & Technology*, 2009, 32 (5): 62—65
- [16] 邵学新, 顾志权, 李意坚, 等. 苏南典型地区土壤中有机氯农药残留的空间分布及来源分析. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26 (4): 366—370. Shao X X, Gu Z Q, Li Y J, et al. Distributions and sources of organochlorine pesticides in the soils of a typical area in the Southern Jiangsu Province (In Chinese). *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2007, 26 (4): 366—370
- [17] 史雅娟, 郭非凡, 孟凡乔, 等. 果园土壤有机氯农药残留的时间趋势研究. *环境科学学报*, 2005, 25 (3): 313—318. Shi Y J, Guo F F, Meng F Q, et al. Temporal trend of organic chlorinated pesticides residues in soils of orchard, Beijing (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25 (3): 313—318
- [18] 关卉, 杨国义, 李丕学, 等. 雷州半岛典型区域土壤有机氯农药污染探查研究. *生态环境*, 2006, 15 (2): 323—326. Guan H, Yang G Y, Li P X, et al. Investigation on organochlorine pesticides pollution in soil of typical area in Leizhou Peninsula (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2006, 15 (2): 323—326
- [19] Wang X, Ren N Q, Qi H, et al. Levels, distribution, and source identification of organochlorine pesticides in the topsoils in Northeastern China. *Journal of Environment Sciences*, 2009, 21: 1386—1392
- [20] 徐明华, 胡冠九, 李娟, 等. 连云港某县农田土壤中硫丹残留调查及特征研究. *三峡环境与生态*, 2012, 34 (5): 15—18. Xu M H, Hu G J, Li J, et al. Investigation into endosulfan residues and associated characteristics in some typical agricultural soils of Lianyungang (In Chinese). *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2012, 34 (5): 15—18
- [21] 迭庆杞, 聂志强, 黄启飞, 等. 珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征. *农业环境科学学报*, 2014, 33 (2): 298—304. Die Q Q, Nie Z Q, Huang Q F, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils of Pearl River Delta, China (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33 (2): 298—304
- [22] 姚慧丽, 王英辉, 祁士华, 等. 土壤-水环境系统有机氯农药地球化学特征. *环境科学与技术*, 2008, 31 (6): 4—7. Yao H L, Wang Y H, Qi S H, et al. Geochemical characteristics of organic chlorine pesticides in soil-water environment system (In Chinese). *Environmental Science & Technology*, 2008, 31 (6): 4—7
- [23] 张红艳, 高如泰, 江树人, 等. 北京市农田土壤中有机氯农药残留的空间分析. *中国农业科学*, 2006, 39 (7): 1403—1410. Zhang H Y, Gao R T, Jiang S R, et al. Spatial variability of organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in surface soils of farmland in Beijing, China (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39 (7): 1403—1410
- [24] 耿存珍, 李明伦, 杨永亮, 等. 青岛地区土壤中OCPs和PCBs污染现状研究. *青岛大学学报*, 2006, 21 (2): 42—48. Geng C Z, Li M L, Yang Y L, et al. Study and analysis of pollution levels of OCPs and PCBs in soils in Qingdao area (In Chinese). *Journal of Qingdao University*, 2006, 21 (2): 42—48
- [25] 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
- [26] Jun L, Gan Z, Shihuan Q, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*, 2006, 372: 215—226
- [27] 张利, 刘红玉, 张慧, 等. 湖南东部地区稻田土壤

中有机氯农药残留及分布. 环境科学研究, 2008, 21 (1): 118—123. Zhang L, Liu H Y, Zhang H, et al. The residues and distribution of organochlorine pesticides in arable land in the East of Hunan Province (In Chinese). Research of Environmental Sciences, 2008, 21 (1): 118—123

[28] 庞绪贵, 张帆, 王红晋, 等. 鲁西南地区土壤中有

机氯农药的残留及其分布特征. 地质通报, 2009, 28 (5): 667—670. Pang X G, Zhang F, Wang H J, et al. Residual of organochlorine pesticides and distribution features of soils in the southwest area of Shandong Province, China (In Chinese). Geological Bulletin of China, 2009, 28 (5): 667—670

## RESIDUES OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN SOILS OF LIAODONG AND SHANDONG PENINSULAS

Zhu Yingyue<sup>1</sup> Liu Quanyong<sup>2</sup> Li He<sup>1</sup> Tong Xiaoying<sup>3</sup> Li Shaomin<sup>1</sup> Li Qingbo<sup>1†</sup>

(1 College of Environmental Sciences and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116026, China)

(2 Department of Biological Engineering, Shangqiu Polytechnic, Shangqiu, Henan 476005, China)

(3 Dalian Environment Monitoring Center, Dalian, Liaoning 116000, China)

**Abstract** Organochlorine pesticides are likely to travel over a long distance in the atmospheric environment, bringing about adverse effects on human health and ecological environment. Owing to the excessive use of pesticides in the past, the detection rate of OCPs residue in soil is still quite high, though the residue in soil has so far been greatly reduced. During the period of 2005—2008, from 15 cities or counties in the Liaodong and Shandong Peninsulas collected were a total of 265 surface (0~20 cm) soil samples, of which 151 soil samples were from the Liaodong Peninsula, involving 5 types of land use (vegetable garden, grassland, orchard, paddy field and corn field) and 114 soil samples from the Shandong Peninsula, also involving five types of land-uses (vegetable garden, wheat field, cotton field, orchard, and corn field). Before the soil samples were analyzed for  $\alpha$ - and  $\beta$ -endosulfan, endosulfan sulfate,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -HCH,  $p$ ,  $p'$ -DDT,  $p$ ,  $p'$ -DDE and  $p$ ,  $p'$ -DDD with GC-ECD, they were subjected to ultrasonic extraction using acetone/petroleum ether (1/3, V/V), purification with a glass chromatography column, and leaching with hexane/dichloromethane (1/1, V/V) for constant volume. On such a basis, annual variation and spatial distribution of endosulfan, HCHs and DDTs residues in the soils of the studied regions and volumes of OCP residues in the soils relative to type of land use were analyzed and characterized.

Results show that the residue of endosulfan and HCHs in the soils of the Shandong Peninsula was  $6.30 \mu\text{g kg}^{-1}$  and  $4.82 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectively, about 9 and 1.3 times as high as that in the soils of the Liaodong Peninsula, while the residue of DDTs in the soils of the Liaodong Peninsula was  $45.70 \mu\text{g kg}^{-1}$ , about 2.5 times as high as that in the soils of the Shandong Peninsula. The detection rates of  $\alpha$ -HCH,  $p$ ,  $p'$ -DDE and  $p$ ,  $p'$ -DDT in the soils of the Shandong Peninsula were all higher than 80%, while the detection rates of  $\beta$ -HCH and  $p$ ,  $p'$ -DDE in the soils of the Liaodong Peninsula were above 80%, too. HCHs and DDTs residues were quite common in the soils of the studied regions. It was found that the highest content of endosulfan residue was in Xingcheng, being  $1.294 \mu\text{g kg}^{-1}$ , whereas the lowest was in Laizhou, being  $0.062 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; the highest content of HCHs residue was in Gaizhou, being  $10.46 \mu\text{g kg}^{-1}$ , whereas the lowest was in Dawa, being  $0.618 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; and the highest content of DDTs residue was in Xingcheng, being  $110.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ , whereas the lowest was in Dawa, being  $0.867 \mu\text{g kg}^{-1}$ . In terms of residue content in the soil, the fractions of OCPs displayed an order of DDTs > HCHs > endosulfan in the Liaodong Peninsula and an

order of DDTs > endosulfan > HCHs in the Shandong Peninsula, while in terms of content of OCPs residues in soil, the five types of land use followed an order of orchard ( $59.92 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > corn field ( $56.14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > vegetable field ( $39.35 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > grassland ( $12.71 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > paddy field ( $10.29 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) in the Liaodong Peninsula and an order of orchard ( $38.16 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > vegetable field ( $29.04 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > corn field ( $26.72 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > wheat field ( $25.73 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) > cotton field ( $18.63 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) in the Shandong Peninsula.

The mean content of endosulfan residues in the sampling regions was  $3.09 \mu\text{g kg}^{-1}$ , lower than that in other areas in China. And the mean content of HCHs and DDTs residues was 4.69 and  $26.83 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectively, both below Grade I criteria of the National Standard for Soil Environment Quality (GB15618-2008), though content of the residues in some individual samples were found to be higher than the criteria. Samples with HCHs and DDTs residues higher than the criteria accounted for 4.53% and 9.05%, respectively, of the total number of samples. Among them, only 2 samples exceeded Grade II criteria of the national standard in content of HCHs residues and 5 did in content of DDTs residue. To sum up, in the soils of the two peninsulas the contents of endosulfan, HCHs and DDTs residues were fairly low.

**Key words** Organochlorine pesticides; Liaodong peninsula; Shandong peninsula; Residues; Land uses

(责任编辑：檀满枝)