

崔健, 王晓光, 都基众, 等. 沈阳郊区表层土壤有机氯农药残留特征及风险评价[J]. 中国地质, 2014, 41(5): 1705-1715.

Cui Jian, Wang Xiaoguang, Du Jizhong, et al. Residues and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Shenyang suburbs[J]. Geology in China, 2014, 41(5): 1705-1715(in Chinese with English abstract).

沈阳郊区表层土壤有机氯农药残留特征及风险评价

崔 健 王晓光 都基众 杨 泽 岳明新 李 霄 马宏伟

(沈阳地质矿产研究所, 辽宁 沈阳 110032)

摘要:利用GC-ECD定量测定了沈阳郊区21个表层土壤样品中有机氯农药(OCPs)的含量,并对其残留特征、可能来源及生态风险进行了分析。结果表明,研究区表层土壤中OCPs的检出率达到95.2%,残留量最高值达到111.67 ng·g⁻¹,平均值26.91 ng·g⁻¹,其中以六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)为主。与国内其他城市土壤中OCPs含量相比,沈阳郊区表层土壤HCHs和DDTs残留属于较低水平,但HCB残留属于较高水平。研究区OCPs的来源解析表明OCPs主要来自环境中的早期残留和近期林丹的使用,六氯苯(HCB)的来源还应包括工业生产。相关性分析说明土壤中总有机碳和水溶盐含量是影响OCPs残留的重要因素。生态风险评价显示表层土壤中DDTs类有机氯农药对该区生物可能仍存在生态风险。

关键词:表层土壤;有机氯农药;残留特征;风险评价;沈阳

中图分类号: P934;P596;X82 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2014)05-1705-10

有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)是一类具有环境持久性、生物积累性和生物毒性^[1]的典型持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)。由于其具有效率高、成本低、杀虫广等特点,于20世纪40年代开始在世界范围内大量使用。但OCPs在自然环境中难以降解及其半挥发性,可以通过地表径流、大气沉降等途径在全球范围内长距离迁移^[2];同时,它具有很强的疏水亲脂性,可以与土壤中矿物、生物碎屑和胶体等相结合,致使土壤成为其主要储集库之一^[3],并且通过生物富集和食物链对人体健康产生严重威胁。因此OCPs在土壤中的残留引起了人们的高度重视。《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中明确提出需要淘汰的首批12种POP中就有9种为有机氯农药^[4]。中国1983年5月全面禁止使用有机氯农药

六六六(Hexachlorocyclohexanes, HCHs)和滴滴涕(Dichlorodiphenyltrichloroethanes, DDTs),在30多年间累计施用HCHs约82万t,DDTs约40万t。

沈阳市是东北地区的政治、经济和文化中心,人口密集。城郊土壤作为城市环境的重要组成部分^[5],在人居环境质量、城市生态功能等方面有着重要的作用。尤其远近郊广泛分布着6000 km²基本农田保护区,土壤中残留的OCPs可以长期影响农作物安全,进而威胁城市人群的食品安全及人体健康。

目前有关土壤环境OCPs的研究多集中于中国东部沿海地区^[6-11],针对东北地区的相关研究较少^[12],沈阳地区仅在细河中下游农田开展过此类研究^[13]。本研究以沈阳市郊区土壤环境为研究对象,通过对表层土壤中OCPs的测定,研究其在土壤中的残留状况和组成特征,分析其可能来源,探讨

收稿日期:2013-07-24;改回日期:2013-11-11

基金项目:中国地质调查局国土资源调查项目(1212010913004,1212011140036)资助。

作者简介:崔健,男,1980年生,硕士生,高级工程师,主要从事水文地质、环境地质和生态地质研究工作;E-mail: cj119@sina.com。

OCPs 残留与土壤理化性质之间的相关性,对比土壤与地下水中 OCPs 含量,评价土壤环境的生态风险,以期为土壤环境污染控制和治理提供基础数据,为沈阳经济区的规划和发展提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

沈阳地区气候属温带半湿润季风型,年平均降水量 587.5 mm,平均蒸发量 826.8 mm。沈阳市区内第四系分布广泛,除东部丘陵区外,均为第四系松散堆积物所覆盖。自东向西随地形阶梯式降落,堆积厚度逐渐加大,颗粒变细,即由圆砾、砂砾、卵石夹薄层砂,逐渐过渡成细砂、中砂、粗砂夹粘性土透镜体、粘土和亚粘土^[14]。区内浑河由东北向西南横穿全区,为辽宁省第二大河,流长 415.40 km。地下水位埋深近浑河地区 2.0~7.0 m,市区多为 12.0~22.0 m,其他地区 16.0~26.0 m。研究区土壤主要以棕壤土、草甸土和水稻土为主,浑河两岸为河淤土,土地肥沃,是辽宁省重要产粮基地之一,农作物主要有水稻、玉米、大豆、高粱等。

1.2 水土样品采集

采集沈阳郊区表层土壤样品 21 个(图 1),具体采样点位采用 GPS 定位。按照中国地质调查局《地下水污染地质调查评价规范》要求,采样深度为 0~20 cm。所有样品采用英国 ELE 公司的标准螺旋钻钻进取样,称重 10 g,并迅速装入内衬有聚四氟乙烯膜螺旋盖的 40 mL 棕色 VOA 小瓶,加入保护剂浓盐酸和无污染的纯净水,另再装满 500 g 土样于内衬有聚四氟乙烯膜螺旋盖的棕色广口玻璃瓶中,均封好瓶盖后放入冷藏箱 4℃ 保存。同时,采集 1 kg 土样装于布袋中,用于测试土壤中有机质和水溶盐含量等理化指标。

在土壤样品点附近,选择民用井、农田井或监测井采集 OCPs 的地下水对照样品。地下水样品采样前进行洗井处理,抽出原井管内水的 3 倍体积以上^[15]。样品采集时在井口安装三通和控制出水流量的导管取样器,以保证有机样瓶中不产生气泡。采样前在内衬有聚四氟乙烯膜螺旋盖的 40 mL 棕色采样瓶中加入 4 滴浓盐酸,封口后倒置于 4℃ 冷藏箱中。采集的 OCPs 土壤和地下水样品 4 日内送到国土资源部东北矿产资源监督检测中心,7 日内

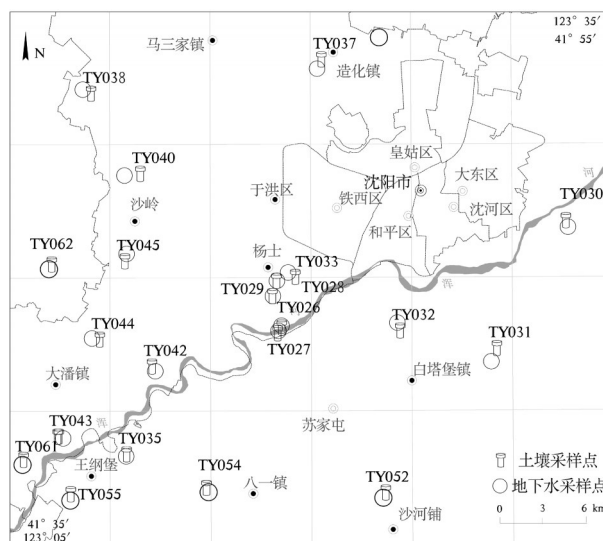


图 1 研究区位置与土壤样点分布示意图

Fig.1 Location of the study area showing soil sampling sites

完成萃取。

1.3 测试分析

土壤 OCPs 测试采用 GC-ECD 方法。仪器为 GC-2010 气相色谱仪(配 ECD 检测器);加速溶剂提取仪:ASE-300 型。试剂主要有 20 种有机氯标准混合溶液;六氯苯;2,4'-DDT;所用试剂均为农残级;Florisor 固相萃取柱(6 mL, 1g)^[16]。分析流程:分析前将土壤样品阴干、研磨,过 0.246 mm(60 目)筛。准确称取 10 g 土壤样品和 4 g 硅藻土,混合均匀后放入萃取池中并添加替代物 2,4,5,6-四氯间二甲苯与二丁基氯菌酸酯的混合标准溶液。浓缩提取液用正己烷换相,进行固相萃取(SPE)净化,再用 20 mL 正己烷平衡小柱,将浓缩液转移到柱上,用 12 mL 正己烷-二氯甲烷(V/V = 8:2)洗脱,收集于氮吹管中,浓缩,正己烷换相后定容至 1 mL,取少量浓缩液用于气相分析。

水 OCPs 测试采用 GC-MS 方法。仪器主要为 DSQ II 型气相色谱-质谱仪(美国热电公司);Tekmar Stratum 型吹扫捕集浓缩仪;载气为高纯 He, TR-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。试剂主要有 54 种 VOCs 混合标准(美国色谱科公司)等。

土壤有机质含量的测定采用重铬酸钾容量法(稀释热法)^[17]。试剂主要有 1 mol·L⁻¹(1/6K₂Cr₂O₇) 溶液;

0.4 mol·L⁻¹(1/6K₂Cr₂O₇)的基准溶液;0.5 mol·L⁻¹FeSO₄溶液;邻啡罗啉指示剂等。分析过程:准确称取2.0 g 风干土壤样品于500 mL的三角瓶中,然后准确加入1 mol·L⁻¹(1/6K₂Cr₂O₇)溶液10 mL于土壤样品中,混合均匀后加浓H₂SO₄20 mL,完全混合后在石棉板上放置约30 min,加水稀释至250 mL,加3~4滴邻啡罗啉指示剂,用0.5 mol·L⁻¹FeSO₄标准溶液滴定至近终点时溶液颜色由绿变成暗绿色,逐渐加入FeSO₄直至生成砖红色为止。

土壤水溶盐总量的测定采用电导法。仪器为DDSJ-308型电导仪(配DJS-1C型电导电极)。分析过程:称取4 g风干土放在25 mm×200 mm的大试管中,加水20 mL,盖紧皮塞,振荡3 min,静置澄清后,直接插入电导仪电极测定。

1.4 质量控制

OCPs的水土样品采集过程中同时采集平行样、空白样、加标样,保证样品采集质量。

土壤OCPs测试过程中,准确称取10 g空白土壤样品,加入OCPs标准物质,按流程处理,平行测定7次。9种OCPs的回收率为79.1%~109.3%,相对标准偏差为2.1%~8.5%,检出限为0.07~0.7 ng·g⁻¹。水样OCPs测试过程中,平行取空白水样12份,每份样品中加入OCPs标准物质,按流程测定。水样中9种OCPs的回收率在76.3%~104.1%,相对标准偏差在4.5%~10.3%,检出限在1.5~5.2 ng·L⁻¹。利

用电导仪测试土壤水溶盐,每个样品重读2~3次,以防偶尔出现的误差。土壤有机质测试过程中要用同样的方法做空白测定。

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药残留特征

沈阳市郊区表层土壤HCHs、DDTs和六氯苯(Hexachlorobenzen, HCB)残留情况如表1所示。有机氯农药残留总量(Σ OCPs)介于nd~111.67 ng·g⁻¹,平均值为28.26 ng·g⁻¹。OCPs检出率为95.2%,仅采样点TY31处(浑南新区荒地)未检出,最高含量在点TY45(四台子大棚)。OCPs变异系数均超过100%,表明其局部富集程度高,含量起伏变化大,恰与其残留特征相印证。土壤中3大类OCPs检出率大小顺序为:DDTs > HCHs > HCB,说明沈阳郊区土壤中DDTs和HCHs的残留更为普遍。

2.1.1 六六六

HCHs(α、β、γ、δ-HCH之和)检出率为76.2%,残留水平介于nd~37.3 ng·g⁻¹,平均值为6.3 ng·g⁻¹。含量最高点为TY45。郊区表层土壤中HCHs含量低于《土壤环境质量标准》中规定50 ng·g⁻¹的I类土壤自然背景值。由于HCH各异构体物理化学性质和毒性不同,脱氯降解速率为γ-HCH > α-HCH > δ-HCH > β-HCH,而本次样品的结果显示γ-HCH检出率最高,HCHs平均残留含量顺序为:

表1 表层土壤中有机氯农药残留状况 (n=21)
Table 1 Organochlorine pesticide residues in surface soils (n=21)

OCPs	检出 样品数	极小值 (ng·g ⁻¹)	极大值 (ng·g ⁻¹)	均值 (ng·g ⁻¹)	标准差 (ng·g ⁻¹)	变异系数 /%	检出率 /%
HCB	12	nd	57.70	13.36	16.42	123	57.1
α-HCH	8	nd	11.62	1.42	2.69	190	38.1
β-HCH	8	nd	9.36	1.25	2.34	188	38.1
γ-HCH	12	nd	16.44	2.94	4.43	151	57.1
δ-HCH	4	nd	9.02	0.69	1.97	287	19.0
p, p'-DDD	12	nd	8.16	1.23	1.96	160	57.1
p, p'-DDE	7	nd	8.01	0.99	1.95	196	33.3
o, p'-DDT	4	nd	1.49	0.22	0.47	210	19.0
p, p'-DDT	9	nd	7.48	0.90	1.67	185	42.9
ΣHCHs	16	nd	37.30	6.30	9.01	143	76.2
ΣDDTs	18	nd	14.86	3.35	3.52	105	85.7
ΣOCPs	20	nd	111.67	26.91	30.96	115	95.2

注:n为样品数;nd为低于检出限,未检出,下同。

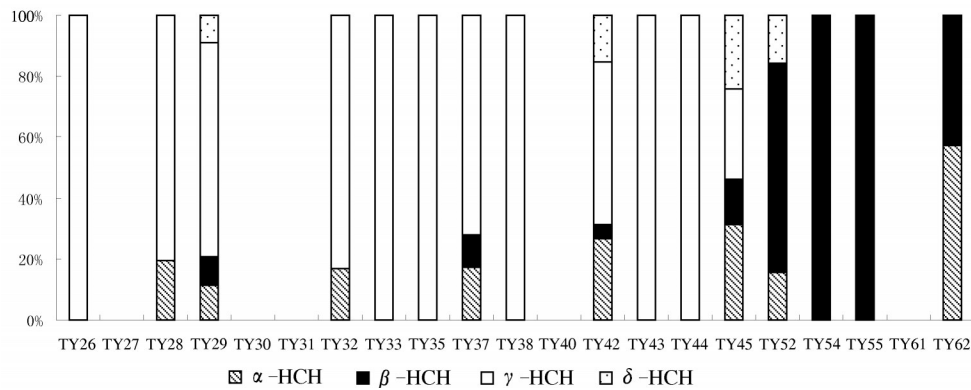


图2 表层土壤样品中HCHs组成图
Fig.2 Proportion of HCHs in surface samples

γ -HCH > α -HCH > β -HCH > δ -HCH, 大部分样品中 γ -HCH(即林丹)在HCH异构体中所占比例均较高(图2)。与其他城市同类研究相比(表2),沈阳市郊区土壤HCHs含量低于上海、银川、吉林等城市,而且远低于南京、焦作、天津及沈阳细河周边等城市地区土壤HCHs含量,由此可以看出整个沈阳市郊区范围内土壤中HCHs残留量在全国土壤环境中处于相对较低水平。

2.1.2 滴滴涕

沈阳郊区 DDTs(DDD、DDE、DDT 之和)残留水平介于 $nd \sim 14.86 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $3.35 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 含量最高点为 TY28(于洪区富官葡萄园), 低于 HCHs 残留水平。但 DDTs 检出率为 85.7%, 变异系数也低于 HCHs, 说明其在土壤中的残留较 HCHs 更为普遍。郊区表层土壤中 DDTs 含量低于《土壤环境质量标准》中规定的 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 I 类土壤自然背景值。DDTs 的 4 种衍生物平均含量顺序为: $DDE > DDD > p, p' \text{-DDT} > o, p' \text{-DDT}$, 虽然除 $o, p' \text{-DDT}$ 的平均含量较低外, 其他 3 种衍生物平均含量基本相当, 但在不同样点中各衍生物所占比例大不相同(图3)。沈阳市郊区土壤 DDTs 含量低于国内绝大多数城市, 仅仅高于香港和银川, 由此可以看出整个沈阳市郊区范围内土壤中 DDTs 残留量在全国土壤环境中处于非常低的水平。

2.1.3 六氯苯残留特征

HCB 检出率为 57.1%, 在 3 类 OCP 中最低。参照加拿大环境质量指南, 农用土壤中 HCB 的最大含量不超过 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 而沈阳市郊区土壤中仅在

表2 不同城市土壤中有机氯农药残留比较($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 2 Comparison of OCPs in soils from different cities ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

国家/地区	Σ HCHs	Σ DDTs	HCB	数据来源
韩国	0.94 ~ 3.91	-	-	[18]
香港	2.5 ~ 11.0	$nd \sim 5.7$	$nd \sim 0.3$	[19]
慈溪市	0.10 ~ 14.6	$nd \sim 1106.6$	-	[11]
惠州市	$nd \sim 14.63$	$nd \sim 32.62$	-	[20]
兰州市	0.08 ~ 4.49	0.14 ~ 120.0	-	[21]
南京市	2.7 ~ 130.6	6.3 ~ 1050.7	-	[10]
上海市	$nd \sim 38.58$	1.81 ~ 79.61	0.16 ~ 40.25	[7]
焦作市	0.4 ~ 192	0.4 ~ 290.4	-	[22]
银川市	0.68 ~ 43.0	0.28 ~ 1.0	0.07 ~ 1.24	[23]
北京市	0.64 ~ 32.3	1.42 ~ 5910.8	$nd \sim 6.12$	[6,24]
北京郊区	0.69 ~ 26.62	$nd \sim 292.4$	-	[25]
天津市	1.30 ~ 1094.6	-	-	[8,9]
吉林市	$nd \sim 60.98$	46.29 ~ 266.42	$nd \sim 38.82$	[12]
沈阳细河周边	2.32 ~ 15.90	9.06 ~ 111.6	-	[13]
沈阳郊区	$nd \sim 37.30$	$nd \sim 14.86$	$nd \sim 57.70$	本研究

注: - 表示文中未提及。

TY42处(工业区内绿地)超过此限值, 平均值约为限值的 1/4。沈阳市郊区土壤 HCB 残留水平高于上海、银川、吉林、北京和香港等城市, 在全国范围内处于相对较高水平。

2.2 有机氯农药来源分析

2.2.1 六六六

环境中 HCHs 污染主要来自工业 HCHs 和林丹的使用, 工业 HCHs 的组成大致为: α -HCH(55%~60%)、 β -HCH(5%~14%)、 γ -HCH(12%~16%)、 δ -HCH(6%~8%)、 ϵ -HCH(2%~9%)、七氯环己烷(4%)、八氯环己烷(0.6%)。而林丹中含有大于 90%

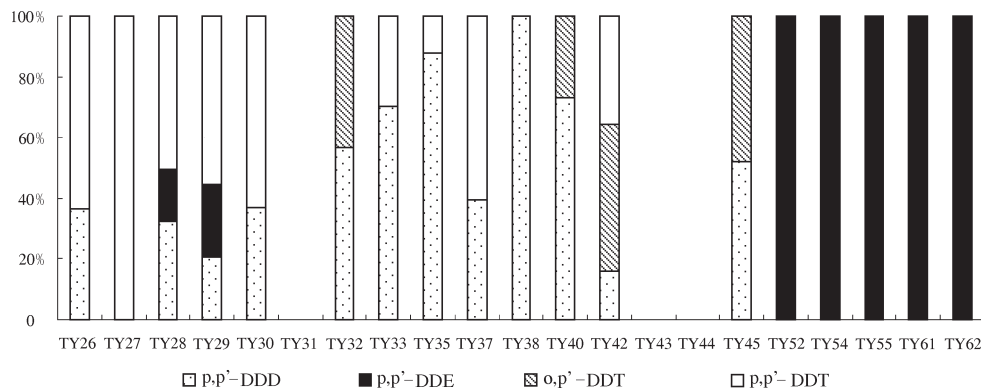


图3 表层土壤样品中DDTs组成图

Fig.3 Proportion of DDTs in surface samples

的 γ -HCH。在我国,工业HCHs已经停止使用,但林丹仍然在用。在HCH的4种异构体中, β -HCH最容易被土壤有机质吸附^[26]且最难被土壤中的微生物降解^[27],并且在自然环境中 α -HCH、 γ -HCH可以转换成 β -HCH。本研究中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH和 δ -HCH的平均含量占总HCH平均含量的比例分别为22.5%、19.9%、46.7%和11.0%。相对较高的 γ -HCH的比例说明研究区域内HCH的污染主要来自林丹的使用。除此之外,有研究表明, α -HCH/ γ -HCH的比值可以用于解析土壤中HCHs的来源,当 α -HCH/ γ -HCH的比值 < 1 ,HCHs可能源于林丹的使用,若接近于0,说明近期有林丹的使用;当 α -HCH/ γ -HCH比值介于3.44~5,则可能源于近期工业HCHs; α -HCH/ γ -HCH比值大于此区间,HCHs可能是源于早期的HCHs或发生生物降解作用。表3显示,21个采样点中,7个未检测出 α -HCH和 γ -HCH;有12个点 α -HCH/ γ -HCH比值小于3.44,其中11点小于1接近0;仅有TY52(官屯水田)和TY62(花牛水田)2个点的 α -HCH/ γ -HCH比值大于5,可能早期使用的HCHs在水田环境中, γ -HCH降解为 β -HCH的速率快于 α -HCH。由此也可以推断,沈阳郊区表层土壤中HCHs残留主要源于林丹长期的使用,仅少数地点来源于早期工业HCHs的输入。

2.2.2 滴滴涕

DDT在土壤中存在2种微生物降解途径:在厌氧条件下进行还原脱氯反应,降解为DDD;在好氧条件下经脱氯化氢作用,变为DDE。代谢产物

DDD、DDE的毒性均比DDT低得多,DDE的性质也极稳定。通过DDD与DDE的比值,可以判断土壤环境^[28]。表4所示,沈阳郊区表层土壤中DDD/DDE值小于1,属好氧环境的样点为TY29、TY52、TY54、TY55、TY61和TY62,均为旱田或农家院内;其余DDD/DDE值大于1,属厌氧环境,这些样点或为水田土壤,或为沈阳市早先的污灌区土壤。

工业DDTs主要由 p,p' -DDT(占80%~85%)和 o,p' -DDT(占15%~20%)组成。一般受到DDTs污染的土壤经过长期的物理、化学、生物作用后,(DDE+DDD)/DDT比值大于1^[29],表明DDT农药施用时间较长,没有新的污染源出现;因此可以通过该比值判定研究区内是否仍有DDTs的使用。除此之外,若(p,p' -DDT+ o,p' -DDT)/DDTs比值小于0.5,也可以表明DDT农药施用时间较长,没有新的污染源出现。从表4可以看出,2种比值所得到的结论完全一致,沈阳郊区大部分地区表层土壤中DDTs施用时间较长,仅TY26等7个样点处短期内仍有DDTs使用,这些点位主要集中分布在沈阳西部近郊区。

DDT在我国主要有2种来源,一种是工业DDT,另一种是用于制造三氯杀螨醇。这2种物质中, o,p' -DDT与 p,p' -DDT的比例不同,并用于区分DDT的来源^[30,31]。一般情况下 o,p' -DDT/ p,p' -DDT值为0.2~0.3时,认为是工业DDT的污染;而三氯杀螨醇中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT的值为1.3~9.3。分析研究区域 o,p' -DDT/ p,p' -DDT的比值有TY32、TY40、TY42、TY45这4个采样点的比值

表3 研究区表层土壤中HCHs来源的物质比例($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 3 Proportions of HCHs for source identification in surface soil of the study area ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

样品	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCHs	$\frac{\alpha\text{-HCH}}{\gamma\text{-HCH}}$	样品	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCHs	$\frac{\alpha\text{-HCH}}{\gamma\text{-HCH}}$
TY26	nd	nd	1.77	nd	1.77	0.00	TY40	nd	nd	nd	nd	/	/
TY27	nd	nd	nd	nd	/	/	TY42	3.73	0.70	7.45	2.15	14.02	0.50
TY28	3.94	nd	16.44	nd	20.38	0.24	TY43	nd	nd	0.87	nd	0.87	0.00
TY29	1.48	1.23	9.07	1.17	12.94	0.16	TY44	nd	nd	1.27	nd	1.27	0.00
TY30	nd	nd	nd	nd	/	/	TY45	11.62	5.66	10.95	9.02	37.30	1.06
TY31	nd	nd	nd	nd	/	/	TY52	2.13	9.36	nd	2.14	13.63	∞
TY32	1.04	nd	5.19	nd	6.23	0.20	TY54	nd	3.31	nd	nd	3.31	/
TY33	nd	nd	1.63	nd	1.63	0.00	TY55	nd	1.80	nd	nd	1.80	/
TY35	nd	nd	1.00	nd	1.00	0.00	TY61	nd	nd	nd	nd	/	/
TY37	1.30	0.76	5.34	nd	7.40	0.24	TY62	4.53	3.41	nd	nd	7.95	∞
TY38	nd	nd	0.72	nd	0.72	0.00							

注:/表示无法计算; ∞ 表示无穷大。表4 研究区表层土壤中DDTs来源的物质比例($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 4 Proportions of DDTs for source identification in surface soil of the study area ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

样品	p, p' -DDD	p, p' -DDE	o, p' -DDT	p, p' -DDT	Σ DDTs	DDD/DDE	$\frac{(\text{DDD}+\text{DDE})}{\text{DDT}}$	DDT/ DDTs	$\frac{o, p'-\text{DDT}}{p, p'-\text{DDT}}$
TY26	0.80	nd	nd	1.39	2.19	>1	0.58	0.63	0.00
TY27	nd	nd	nd	0.71	0.71	/	0.00	1.00	0.00
TY28	4.82	2.57	nd	7.48	14.86	1.87	0.99	0.51	0.00
TY29	1.06	1.23	nd	2.87	5.16	0.87	0.80	0.56	0.00
TY30	0.64	nd	nd	1.10	1.74	>1	0.59	0.63	0.00
TY31	nd	nd	nd	nd	/	/	/	/	/
TY32	1.23	nd	0.94	nd	2.17	>1	1.31	0.43	*
TY33	2.67	nd	nd	1.14	3.81	>1	2.34	0.30	0.00
TY35	8.16	nd	nd	1.15	9.31	>1	7.10	0.12	0.00
TY37	1.29	nd	nd	1.98	3.27	>1	0.65	0.61	0.00
TY38	0.50	nd	nd	nd	0.50	>1	>1	0.00	/
TY40	2.88	nd	1.06	nd	3.94	>1	2.72	0.27	*
TY42	0.50	nd	1.49	1.11	3.10	>1	0.19	0.84	1.34
TY43	nd	nd	nd	nd	/	/	/	/	/
TY44	nd	nd	nd	nd	/	/	/	/	/
TY45	1.28	nd	1.18	nd	2.46	>1	1.08	0.48	*
TY52	nd	1.84	nd	nd	1.84	0.00	>1	0.00	/
TY54	nd	1.31	nd	nd	1.31	0.00	>1	0.00	/
TY55	nd	1.31	nd	nd	1.31	0.00	>1	0.00	/
TY61	nd	4.60	nd	nd	4.60	0.00	>1	0.00	/
TY62	nd	8.01	nd	nd	8.01	0.00	>1	0.00	/

注:*代表 o, p' -DDT占主导;/表示无法计算。

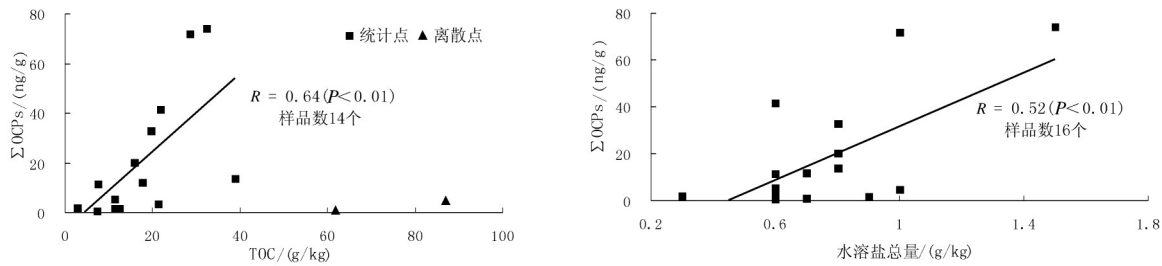


图4 研究区表层土壤中 OCPs 与土壤理化性质的关系

Fig.4 Correlations between OCPs concentrations and physicochemical properties in surface soil

大于1.3,说明这几个地区的污染主要来源于近期三氯杀螨醇的使用,而其他地区 DDT 污染主要来源于历史上 DDT 的施用。

2.2.3 六氯苯

HCB 来源比较复杂,主要来自工业生产、污染及农业生产应用。工业生产中,HCB 既可以用作中间体生产五氯酚和五氯酚钠,又可以作为生产花炮的焰火色剂,在生产过程中会向环境释放 HCB。其次,含氯化学品生产过程中的排放、燃烧,含氯废物焚烧等会向大气中释放 HCB, TY42 处的土壤样品取自沈阳铁西工业走廊内绿化带,工业生产释放的 HCB 沉降到土壤里,造成该点的 HCB 残留量最高。农业生产中,HCB 曾用做拌种杀菌剂,对一些谷物的种子处理,杀死影响农作物根部的真菌,控制小麦黑穗病等,这些农业行为会造成 HCB 在农田土壤中的残留。使用含氯农药过程中,HCB 作为其中的杂质组分也会残留在土壤中。

2.3 土壤理化性质对有机氯农药残留的影响

OCPs 因为具有疏水性,其非极性或弱极性基团与土壤有机质分子的非极性部分或憎水性分子紧密结合,有研究发现^[32],土壤中 OCPs 含量与 TOC 含量具有显著的相关性(二者相关系数介于 0.3~0.7,样品数 7 个),TOC 含量在决定 OCPs 在土壤中的分布时起着一定的作用,基于这种机理产生的 OCPs 吸附不受土壤 pH 值和土壤水分的影响;也有研究表明^[33],土壤中有有机质的组成、吸附方式和吸附剂结构也是影响 OCPs 残留的重要因素。除此之外,OCPs 分子中的官能团也能与土壤中无机类胶体发生吸附作用。

沈阳郊区表层土壤中 ΣOCPs 和土壤理化性质

(TOC 和水溶盐总量)之间的关系(图 4)显示:2 个离群点(TY26、TY27)位于沈阳市西郊浑河沿岸,含有较高的有机质,可能受上游 1000 m 处沈水湾污水处理厂排放口排水的影响;剔除这 2 个离群点后,二者之间相关系数可达到 $R=0.64(P<0.01)$,具有较显著的相关性。研究区表层土壤中 ΣOCPs 含量还与土壤中水溶盐总量成正相关($R=0.52, P<0.01$)。主要原因可能为黏土矿物中的 Al^{3+} 、 Si^{4+} 易被土壤中的 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等离子取代,使黏土物质无机胶体表层带有负电荷,而有机氯农药进入土壤后,一般解离为有机阳离子,可以被带负电的胶体所吸附,土壤中水溶盐总量间接地影响了有机氯农药的残留。因此 TOC 和水溶盐含量是影响沈阳郊区表层土壤中 OCPs 残留的重要因素。

2.4 土壤与地下水有机氯农药残留对比

采集土样的同时,在同一点或相邻地方采集地下水样品,对比研究区表层土壤与地下水中 OCPs 残留特征(表 5)可以看出,地下水中 OCPs 检出率远低于土壤,检出点集中分布在沈阳西郊浑河、细河沿岸污灌区范围内,地下水中 OCPs 的残留既与其疏水亲脂性密切相关,又受河水沿岸包气带砂质岩

表 5 土壤与地下水有机氯农药残留比较 ($ng \cdot g^{-1}$)Table 5 Comparison of OCPs between soil and groundwater ($ng \cdot g^{-1}$)

OCPs	土壤样品检出率/%	地下水样品检出率/%	水中溶解度/($mg \cdot L^{-1}$)	土壤有机碳-水分配系数/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
ΣHCHs	76.2	23.8	0.5~5.8	1.1×10^{-3} ~ 8.5×10^{-3}
ΣDDTs	85.7	0.0	0.003~0.09	8.5×10^{-4} ~ 1.4×10^{-5}
ΣOCPs	95.2	23.8		

表6 研究区表层土壤有机氯农药的生态风险评价
Table 6 Ecological risk assessment of OCPs in surface soil of the study area

OCPs	ERL / ng·g ⁻¹	ERM / ng·g ⁻¹	本研究 / ng·g ⁻¹	< ERL 的比例/%	ERL~ERM 的比例/%	> ERM 的比例/%
<i>p, p'</i> -DDT	1.0	7.0	nd~7.48	61.9	33.3	4.8
<i>p, p'</i> -DDD	2.0	20.0	nd~8.16	81.0	19.0	0
<i>p, p'</i> -DDE	2.2	27.0	nd~8.01	85.7	14.3	0
Σ DDTs	1.58	46.1	nd~14.86	28.6	71.4	0

性的影响。与DDTs相比,地下水中HCHs类农药检出更多,这可能与两类农药的溶解度和有机碳-水分配系数相差2个数量级有关。

2.5 土壤环境生态风险评价

目前对于土壤环境生态风险评价尚未建立统一的标准,本研究借鉴Long等^[34,35]给出的评价标准,即风险评估低值ERL (effects range-low,生物效应几率 < 10%) 和风险评估中值ERM (effects range-median 生物效应几率 > 50%) 来初步探讨沈阳市郊区表层土壤环境中OCPs的生态风险(表6)。结果表明DDD、DDE和DDT大部分都低于ERL值,仅有1个样点的DDT高于ERM值,而近3/4样品的DDTs总量超过了ERL值但都低于ERM值,因此DDTs类有机氯农药对研究区生物造成不利影响的可能性较大,存在一定生态风险。

3 结 论

沈阳郊区表层土壤中ΣOCPs的检出率达到95.2%,残留量范围为0~111.67 ng·g⁻¹,平均值26.91 ng·g⁻¹。除HCB的检出率较低外,HCHs和DDTs的检出率均大于76%。OCPs的残留量变异系数较大,表明其局部富集程度高,含量起伏变化大。郊区表层土壤中HCHs和DDTs含量低于《土壤环境质量标准》一级标准,除TY42点外,HCB含量不超过加拿大环境质量指南中的规定限值。与国内其他城市土壤中OCPs含量相比,沈阳郊区土壤中HCHs和DDTs残留量属于低水平,但HCB残留量属于较高水平。

研究区土壤中HCHs绝大部分来源于林丹的长期使用,少数地区来自于早期工业HCHs,并且可能存在有周边地区对其HCHs的大气长距离输送。DDTs污染物特征指数表明土壤中DDTs的污染主

要来自于早期工业DDTs的残留。HCB污染主要是工业生产和早期农业生产施用共同作用的结果。

研究区土壤中的TOC和水溶盐含量是影响OCPs残留特征的重要因素。与土壤中OCPs残留量相比,地下水中OCPs的残留种类与含量既与污染物强度、物化性质有关,又受地区包气带岩性差异的影响。

生态风险评价显示,沈阳郊区表层土壤中DDTs类有机氯农药存在一定的生态风险,可能对研究区生物造成潜在的危害。

参考文献(References):

- [1] Patlak M. Estrogens may link pesticides, breast cancer[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(5): 210-211.
- [2] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(9): 91-96.
- [3] Joan O, Barend L, Alejandr R, et al. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes[J]. Chemosphere, 2004, 54: 1549-1561.
- [4] Rosalinda G, John H O, Cari L G, et al. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 2309-2322.
- [5] 崔健, 都基众, 马宏伟, 等. 沈阳市城郊表层土壤有机污染评价[J]. 生态学报, 2012, 34(24): 7874-7882.
Cui Jian, Du Jizhong, Ma Hongwei, et al. Assessment of organic pollution for surface soil in Shenyang suburbs[J]. Acta ecologica sinica, 2012, 34(24): 7874-7882 (in Chinese with English abstract).
- [6] 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[J]. 中国农业科学, 2006, 39(7): 1403-1410.
Zhang Hongyan, Gao Rutai, Jiang Shuren, et al. Spatial variability of organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in surface soils of farmland in Beijing, China[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, 39(7): 1403-1410 (in Chinese with English abstract).
- [7] 蒋煜峰, 王学彤, 孙阳昭, 等. 上海市城区土壤中有机氯农药残留

- 研究[J]. 环境科学, 2010, 31(2):409-414.
Jiang Yufeng, Wang Xuotong, Sun Yangzhao, et al. Residues of organochlorine pesticides in urban soil of Shanghai[J]. Environmental Science, 2010, 31(2):409-414 (in Chinese with English abstract).
- [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.
Gong Zhongming, Cao Jun, Li Bengang, et al. Residues and distribution characters of HCH in soils of Tianjin, China[J]. Environmental Science, 2003, 23(3):311-314 (in Chinese with English abstract).
- [9] 龚钟明, 王学军, 李本纲, 等. 天津地区土壤中 DDT 的残留分布研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(4):447-451.
Gong Zhongming, Wang Xuejun, Li Bengang, et al. The residues distribution of DDT and its metabolites in soils from Tianjin region, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(4):447-451 (in Chinese with English abstract).
- [10] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4):470-474.
An Qiong, Dong Yuanhua, Wang Hui, et al. Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soils in Nanjing area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(4):470-474 (in Chinese with English abstract).
- [11] 赵先军, 陆宏, 罗湖旭, 等. 慈溪市耕地中有机氯农药残留研究[J]. 宁波大学学报:理工版, 2006, 19(1):98-100.
Zhao Xianjun, Lu Hong, Luo Huxu, et al. Study on residual organochlorinated pesticides of cultivated soils in Cixi City, Zhejiang[J]. Journal of Ningbo University:NSEE, 2006, 19(1):98-100 (in Chinese with English abstract).
- [12] 冯雪, 李剑, 滕彦国, 等. 吉林松花江沿岸土壤中有机氯农药残留特征及健康风险评价[J]. 环境化学, 2011, 30(9):1604-1610.
Feng Xue, Li Jian, Teng Yanguo, et al. Residues and health risk assessment of organochlorine pesticides in soils on the Shore of Songhua River in Jilin City, China[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9):1604-1610 (in Chinese with English abstract).
- [13] 薛源, 杨永亮, 万奎元, 等. 沈阳市细河周边农田土壤和大气中有机氯农药和多氯联苯初步研究[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1):27-32.
Xue Yuan, Yang Yongliang, Wan Kuiyuan, et al. Preliminary study on distribution of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils and atmosphere along the Xihe river in Shenyang City[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1):27-32 (in Chinese with English abstract).
- [14] 崔健, 都基众, 杨泽, 等. 沈阳市城郊土壤有机污染特征[J]. 生态学杂志, 2011, 30(11):2472-2477.
Cui Jian, Du Jizhong, Yang Ze, et al. Characteristics of soil organic pollution in Shenyang suburbs of Liaoning Province, Northeast China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(11):2472-2477 (in Chinese with English abstract).
- [15] 文冬光, 林良俊, 孙继朝, 等. 区域性地下水有机污染调查与评价方法[J]. 中国地质, 2008, 35(5):814-819.
Wen Dongguang, Lin Liangjun, Sun Jichao, et al. Approach to investigation and assessment of organic contaminants in regional groundwater[J]. Geology in China, 2008, 35(5):814-819 (in Chinese with English abstract).
- [16] 王娜. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-色谱法测定土壤中的多环芳烃和有机氯[J]. 环境化学, 2013, 32(3):524-525.
Wang Na. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and organic chlorine accelerated solvent extraction and solid phase extraction purification by chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(3):524-525 (in Chinese with English abstract).
- [17] 代杰瑞, 庞绪贵, 喻超, 等. 山东省东部地区土壤地球化学特征及污染评价[J]. 中国地质, 2011, 38(5):1387-1395.
Dai Jierui, Pang Xugui, Yu Chao, et al. Geochemical features and contamination assessment of soil elements in east Shandong Province[J]. Geology in China, 2011, 38(5):1387-1395 (in Chinese with English abstract).
- [18] Kim Jong-Hun, Smith Alistair. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea[J]. Chemosphere, 2001, 43(2):137-140.
- [19] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究IV:土壤有机氯化物的含量和组成[J]. 土壤学报, 2006, 43(2):220-225.
Zhang Haibo, Luo Yongming, Zhao Qiguo, et al. Hongkong soil researches IV: contents and compositions of organochlorines in soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(2):220-225 (in Chinese with English abstract).
- [20] 朱文转, 李传红, 谭镇, 等. 惠州市农业土壤中有机氯农药的残留[J]. 环境化学, 2007, 26(3):407-408.
Zhu Wenzhuan, Li Chuanhong, Tan Zhen, et al. Residues of organochlorine pesticides in agricultural soil of Huizhou City[J]. Environmental Chemistry, 2007, 26(3):407-408 (in Chinese with English abstract).
- [21] 毛潇萱, 丁中原, 马子龙, 等. 兰州周边地区土壤典型有机氯农药残留及生态风险[J]. 环境化学, 2013, 32(3):466-474.
Mao Xiaoxuan, Ding Zhongyuan, Ma Zilong, et al. Typical organochlorine pesticides residues in topsoils and ecological risk of Lanzhou surrounding areas, China[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(3):466-474 (in Chinese with English abstract).
- [22] 王心义, 赵明坤, 潘文维. 河南焦作市土壤有机氯农药污染状况调查[J]. 土壤通报, 2009, 40(2):415-419.
Wang Xinyi, Zhao Mingkun, Pan Wenwei. Investigation on Organochlorine Pesticides (OCPs) Pollution in soil from Jiaozuo in Henan Province[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009, 40(2):415-419 (in Chinese with English abstract).
- [23] 王伟, 李兴红, 陆海, 等. 银川城市土壤中有机氯农药残留及其潜在风险[J]. 温州大学学报(自然科学版), 2008, 29(2):32-37.
Wang Wei, Li Xinghong, Lu Hai, et al. Residual and potential risk

- of organochlorine pesticides in urban soils of Yinchuan City[J]. Journal of Wenzhou University(Natural Sciences), 2008, 29(2): 32-37(in Chinese with English abstract).
- [24] 史双昕, 周丽, 邵丁丁, 等. 北京地区土壤中有机氯农药类 POPs 残留状况研究[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1):24-29.
Shi Shuangxin, Zhou Li, Shao Dingding, et al. Studies OR residues of organochloride pesticides POPs in the soils in Beijing Area[J]. Research of Environmental Science, 2007, 20(1):24-29 (in Chinese with English abstract).
- [25] 刘晨, 陈家玮, 杨忠芳. 北京郊区农田土壤中滴滴涕和六六六地球化学特征研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(5):82-89.
Liu Chen, Chen Jiawei, Yang Zhongfang. Geochemical characteristics of DDT and HCH in agricultural soil in the suburb of Beijing[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5):82-89(in Chinese with English abstract).
- [26] Mackay D W, Shium Y K. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties of Environmental Fate of Organic Chemicals[M]. Boca Raton, FL:Lewis Publishers, 1997.
- [27] Kalbitz Karsten, Popp Peter, Geyer Wolfgang, et al. β -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter [J]. Science of the Total Environment, 1997, 204(1):37-48.
- [28] 丁勇, 谢振东, 陈建勋. 赣江流域持久性有机污染物(POPs)沉积记录——OCPs 和 PCBs 分子地层学研究[J]. 中国地质, 2012, 39(3): 827-834.
Ding Yong, Xie Zhendong, Chen Jianxun. Sedimentation records of persistent organic pollutant (POPs) in Ganjiang River basin: molecular stratigraphic study of OCPS and PCBs [J]. Geology in China, 2012, 39(3): 827-834 (in Chinese with English abstract).
- [29] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 1992, 48: 259-264.
- [30] Li Xinghong, Wang Wei, Wang Juan, et al. Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2008, 70(9):1660-1668.
- [31] Yang Xinglun, Wang Shisheng, Bian Yongrong, et al. Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northern Jiangsu Province, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(1):92-98.
- [32] Hung C C, Gong G C, Chen H Y, et al. Relationships between pesticides and organic carbon fractions insediments of the Danshui River Estuary and adjacent coastal areas of Taiwan[J]. Environmental Pollution, 2007, 148:546-554.
- [33] 吴启航, 麦碧娴, 彭平安, 等. 不同粒径沉积物中多环芳烃和有机氯农药分布特征[J]. 中国环境监测, 2004, 20(5):1-6.
Wu Qihang, Mai Bixian, Peng Ping'an, et al. The study of grain size distribution of PAHs and organochlorine in sediment[J]. Environmental Monitoring in China, 2004, 20(5):1-6(in Chinese with English abstract).
- [34] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine estuarine sediment[J]. Environ. Manag., 1995, 19(1): 81-97.
- [35] 崔邢涛, 栾文楼, 牛彦斌, 等. 唐山城市土壤重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 中国地质, 2011, 38(5): 1379-1386.
Cui Xingtao, Luan Wenlou, Niu Yanbin, et al. An assessment of the heavy metal pollution and potential ecological hazards in urban soil of Tangshan City[J]. Geology in China, 2011, 38(5): 1379-1386(in Chinese with English abstract).

Residues and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Shenyang suburbs

CUI Jian, WANG Xiao-guang, DU Ji-zhong, YANG Ze, YUE Ming-xin, LI Xiao, MA Hong-wei

(*Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110032, Liaoning, China*)

Abstract: Organochlorine Pesticides (OCPs) of 21 samples in the surface soils of Shenyang suburbs were determined by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD), and the residual characteristics, sources of OCPs and ecological risk were analyzed. The results showed that the detection rate of OCPs reached 95 percent and the total concentrations ranged from being lower than the detection limit to $111.67 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ with a mean value of $26.91 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Compared with the soils of other cities in China, the levels of HCHs and DDTs in Shenyang were lower, but HCB were higher, while OCPs were dominated by DDTs and HCHs. The source of OCPs was studied, and the result indicated that OCPs might come from the early residues in the environment or the use of lindane, and the source of HCB should also include industrial production. Correlations between OCPs and physicochemical properties of soil demonstrated that total organic carbon (TOC) and soluble salt content strongly influenced the residues of OCPs. Meanwhile, according to the environmental risk assessment, DDTs may still have potential ecological impact on the study area.

Key words: surface soil; organochlorine pesticides; residues characteristics; risk assessment; Shenyang

About the first author: CUI Jian, male, born in 1980, master, senior engineer, mainly engages in the study of hydrogeology, environmental geology and ecological geology; E-mail: cj119@sina.com.