

天津地区土壤环境中有机氯农药残留特征

王 迎¹, 宋文筠^{2*}, 王友诚³, 张文具¹, 党秀芳¹, 王朝晖¹

(1.天津市环境监测中心, 天津 300191; 2.天津市环境保护技术开发中心, 天津 300191; 3.天津泰达投资控股有限公司, 天津 300457)

摘 要:通过对天津市辖区 6 种不同土地利用类型和 2 种灌溉类型的 188 个点位进行野外实地采样及定量分析, 分析了天津市土壤环境中有机氯农药(OCPs)残留的空间分布特征及来源, 系统研究了天津市六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)各异构体单体在土壤中的残留水平、空间和剖面的分布特征, 以及残留量今昔情况比较。结果表明:天津市土壤环境中 HCHs 和 DDTs 含量均可以达到国家一级标准。天津市 HCHs 污染空间分布特征为近郊区、滨海地区相对较重, 市区次之, 远郊区较轻; DDTs 污染空间分布特征为近郊区、市区相对较重, 远郊区次之, 滨海地区较轻; 不同的土壤利用类型中, 城市绿地的 OCPs 残留量最高, 清灌区和污灌区的 OCPs 残留量差异不大。剖面分析结果显示, 有机氯农药的残留总量主要集中在 0~30 cm 的耕作层中。通过比较 HCHs 和 DDTs 的残留情况发现, DDTs 的降解率高于 HCHs, 天津个别地区出现残留水平异常情况。

关键词:天津; 表层土壤; 有机氯农药

中图分类号:X833

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2016)05-0449-10

doi: 10.13254/j.jare.2016.0149

引用格式:

王 迎, 宋文筠, 王友诚, 等. 天津地区土壤环境中有机氯农药残留特征[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(5): 449-458.

WANG Ying, SONG Wen-jun, WANG You-cheng, et al. Residual Characters and Sources of Organochlorine Pesticides in Soils of Tianjin Area, China [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(5):449-458.

Residual Characters and Sources of Organochlorine Pesticides in Soils of Tianjin Area, China

WANG Ying¹, SONG Wen-jun^{2*}, WANG You-cheng³, ZHANG Wen-ju¹, DANG Xiu-fang¹, WANG Zhao-hui¹

(1.Tianjin Environment Monitoring Center, Tianjin 300191, China; 2.Tianjin Environmental Protection Technical Development Center, Tianjin 300191, China; 3.TEDA Investment Holding Co Ltd, Tianjin 300457, China)

Abstract: The spatial distribution characteristics and the sources of organochlorine pesticides (OCPs) were studied according to the field sampling and quantitative analysis of OCPs of soils in 188 points with 6 land-use types and 2 irrigation types from Tianjin area. This article investigated the residual levels, spatial and profile distribution of the isomers of hexachloro-cyclohexane soproicide (HCHs) and dichlorodiphenyl trichloroethane (DDTs) firstly, and then made the comparison with the residues in the past. The results showed that the contents of HCHs and DDTs in the soil of Tianjin reached to class A of the national standard. The distribution characteristics of HCHs in soils from Tianjin indicated that the inner suburban district and the coastal region were the most polluted areas, downtown took the second place, and outer suburban district was the least polluted. The distribution characteristics of DDTs showed that the inner suburban district and the downtown were the most polluted area, outer suburban district took the second place, and the coastal region was the least polluted. In different land-use types, there was the highest OCPs residues in urban green area. And there was no significant differences of OCPs residues between irrigation area and sewage irrigation area. The results of profile analysis indicated that the total amount of OCPs was mainly found in the 0~30 cm of farming layer. Based on the comparison of the residues of HCHs with that of DDTs, the degradation rate of DDTs was higher than that of HCHs, and abnormal residual levels were found in some areas of Tianjin.

Keywords: Tianjin; surface soil; organochlorine pesticides

收稿日期:2016-06-06

作者简介:王 迎(1964—),女,天津人,学士,高级工程师,主要从事土壤生态环境监测和质量保证质量控制工作。E-mail:wangying208@sina.com

* 通信作者:宋文筠 E-mail:wenjunsong@126.com

土壤作为一种重要的环境介质,是环境中微量有机污染物的储库和中转站。土壤中的微量有机污染物对人体健康具有潜在的危害^[1-3]。有机氯农药(OCPs)均为持久性有机污染物,具有高毒性、持久性、迁移性和生物蓄积性等特点^[4-5]。我国自 20 世纪 50 年代开始使用 OCPs 到 1983 年禁止使用,除艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂未形成生产规模以及灭蚊灵未工业化生产外,其余 OCPs 均有一定规模的生产及应用^[6]。在近 30 年时间内,我国累计使用六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)约 500×10^4 t,严重污染了我国的土壤环境^[7]。OCPs 化学性质稳定,在自然条件下不易分解,可直接污染水源、土壤和植被。水溶性低、脂溶性高的六六六和滴滴涕通过食物链中的富集作用,对处于食物链高端的生物体乃至人体产生影响^[8-10]。

天津市全市辖区面积 $11\,919.7\text{ km}^2$,位于海河下游,地处华北平原北部,东临渤海,北依燕山,是中国北方最大的沿海开放城市和重要工业城市。天津市地质构造复杂,大部分被新生代沉积物覆盖,地势以平原和洼地为主。天津有山地、丘陵和平原 3 种地形,其中平原约占 93%。天津地处北温带,主要受季风环流影响,四季分明,春季多风,干旱少雨,夏季炎热,雨水集中,秋季冷暖适中,冬季寒冷,干燥少雪。自 2005 年天津滨海新区纳入国家“十一五”规划和国家发展战略,天津的经济重新展现出活力,并被誉为中国经济

第三增长极。从 20 世纪 80 年代开始,我国也陆续开展了一些关于土壤中 OCPs 污染的研究^[11-15]。与工业发达国家相比,我国的起步较晚,对土壤的研究虽然增长较快,但对不同用地类型和灌溉类型的土地中 OCPs 的污染及迁移转化问题研究较少。

本研究通过对天津市土壤环境中有机氯农药(六六六、滴滴涕)开展采样监测调查,比较了天津市 6 种不同利用类型和 2 种不同灌溉类型的土地土壤表层中 OCPs 的污染状况,旨在探讨天津市土壤环境中 OCPs 的污染水平及残留特征,进而为开展 OCPs 生态风险评价及环境管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究在天津市范围内根据经纬度按照均匀网格布点原则,共布设 188 个表层土壤点位(表 1),网格布点即将监测单元分成网格,区域内网格结点为采样点,网格尺度选择 $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ 。采样日期为 2001 年 5 月。同时还在耕作区典型区域布设了 4 个土壤剖面,分别位于天津中部农田(西青区南河镇、杨柳青,东丽区李明庄)3 个和北部山区(蓟县上仓镇)1 个。土壤采样点的位置分布见图 1。采样方式每个土壤监测单元由 3 个采样点组成,每个采样点的样品为土壤混合样。

表 1 天津市表层土壤采样点位分布
Table 1 Distribution of sampling points of surface soils in Tianjin

行政区域	样本数	灌溉类型		土地利用类型					
		清灌	污灌①	城市绿地②	果园	旱地	荒地	水田	园田
市区	6	6	—	6	—	—	—	—	—
近郊区	东丽	11	2	9	—	1	2	—	7
	津南	6	4	2	—	—	3	1	2
	西青	11	3	8	—	—	6	1	1
	北辰	8	4	4	—	1	6	—	1
滨海区	塘沽	8	8	—	1	—	2	4	1
	汉沽	7	7	—	1	2	1	—	2
	大港	18	18	—	—	2	2	14	—
远郊区	蓟县	23	23	—	—	3	15	3	—
	宝坻	19	13	6	—	—	15	2	1
	静海	27	27	—	—	2	17	8	—
	宁河	21	16	5	—	—	6	7	5
	武清	23	—	23	—	—	23	—	—
天津市	188	131	57	8	11	98	40	19	12

注:①本研究将具有污灌历史、清污混灌、间歇污灌的土壤均划归污灌土壤;②城市绿地除包括市内六区的绿化用地外,还包括其他区县建成区的绿化用地。

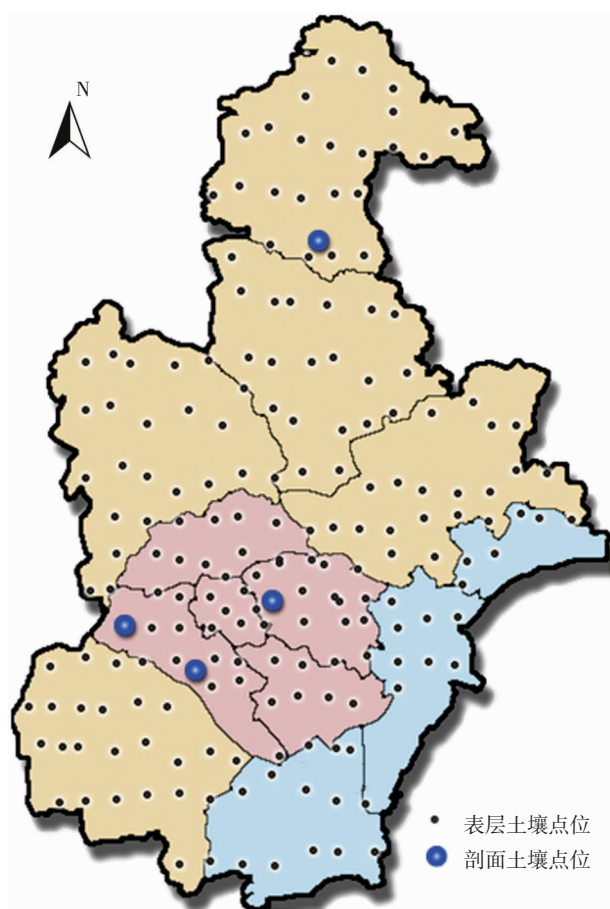


图 1 天津市土壤采样点位分布

Figure 1 Distribution of soil sampling points in Tianjin

1.2 样品制备

从室外采集的土壤样品经自然风干、人工压碎后除去砂砾、植物根系等异物,然后过 20 目筛,经“四分法”将其中一部分过 20 目土样用玛瑙球磨机(或手工)研磨至土样全部过 60 目筛,充分混匀取 500 g 装入干净样品瓶中备用。

1.3 检测分析

利用丙酮-正己烷(1:1)索式提取或超声萃取出土壤中的有机氯农药(六六六、滴滴涕),采用弗罗里硅土填充层析柱净化去除样品中色素、脂肪等杂质,浓缩后采用毛细柱分离,气相色谱电子捕获检测器进行测定。

1.3.1 样品提取

准确称取 20.0 g 的 60 目已风干的土壤样品于 100 mL 锥形瓶中,加 60 mL 丙酮-正己烷(1:1,V/V),将锥形瓶放入 30 °C 超声清洗器中超声 10 min (或索式提取 8 h),提取后将提取液通过无水硫酸钠小柱过滤到 150 mL 平底烧瓶中,再加入 40 mL 丙酮-正己烷溶剂继续超声提取 10 min,合并提取液,用旋转蒸

发浓缩到 2 mL 左右待净化。

1.3.2 试样净化和浓缩

若萃取液颜色较深,则萃取液需要净化。分别用 20 mL 正己烷、20 mL 丙酮-正己烷(1:4,V/V)活化装有 5 g 弗罗里硅土的小柱,将提取液移入柱内,用 60 mL 丙酮-正己烷(1:1,V/V)淋洗小柱,再通过无水硫酸钠小柱干燥,然后萃取液转移到 K-D 浓缩器或旋转蒸发器中浓缩,如果是己烷作溶剂,浓缩时水浴温度为 85~90 °C。如果是二氯甲烷作溶剂,浓缩温度在 65~70 °C,浓缩液剩约 1~2 mL 溶剂时,需冷却后加入 10 mL 的己烷,然后再浓缩,最后浓缩体积为 2 mL。

1.3.3 试样分析

采用毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),进样口温度 250 °C,检测器温度 300 °C。测定条件:柱温 120 °C 保持 1 min,再以 6 °C·min⁻¹ 程序升温至 265 °C,保持 4 min,流速 1.0 mL·min⁻¹。仪器校准取一定量分析物质标准使用溶液和替代品标准使用液,配制成 4.00、10.0、20.0、40.0、100 μg·L⁻¹ 5 个浓度点,进样 1 μL。相关系数大于 0.995。试样分析取 1 μL 试样注入气相色谱,按保留时间定性,采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 OCPs 污染状况

2.1.1 总体情况

天津表层土壤中 OCPs 残留情况见表 2。土壤中 HCHs 和 DDTs 残留量均不属于正态分布。天津表层土壤中 HCHs 含量范围为 1.3~1 094.6 μg·kg⁻¹,算术均值 45.8 μg·kg⁻¹,几何均值 12.1 μg·kg⁻¹;DDTs 含量范围为未检出~963.8 μg·kg⁻¹,算术均值 51.3 μg·kg⁻¹,几何均值 7.4 μg·kg⁻¹。以几何均值评价,HCHs 和 DDTs 含量均远远低于国家《土壤环境质量标准》二级标准,能够满足一级土壤标准。

通过与国家《土壤环境质量标准》中的二级标准比较,在全部表层土壤样品中,HCHs 的超标样本有 3 个,占全部样本数的 1.6%,分别位于北辰、塘沽和汉沽的农药厂或化工厂附近,HCHs 含量均在 1 000 μg·kg⁻¹ 以上,超标 1 倍以上;DDTs 有 4 个样品不满足国家土壤二级标准,占样本总数的 2.1%,分别坐落在北辰区、西青区和蓟县邻近农药厂或南排污河周边的田园或麦田内,超标 0.2~0.9 倍。

在 HCHs 的 4 种异构体中,除 β-HCH 的检出率为 98.9%外,其他 α-HCH、γ-HCH、δ-HCH 在所有样

表 2 天津市表层土壤中 OCPs 残留量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ DW}$)
Table 2 OCPs residues of surface soil in Tianjin($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ DW}$)

OCPs	检出率/% Detection rate	算术均值 Arithmetic mean value	几何均值 Geometric mean value	最大值 Maximum	最小值 Minimum	标准差 Standard deviation
α -HCH	100	7	2.5	296.3	0.3	23.8
β -HCH	98.9	24	5	1 043.3	0.3	91.8
γ -HCH	100	5.5	2.1	268.8	nd	20.6
δ -HCH	100	9.3	2.5	550.5	0.4	43.2
HCHs	—	45.8	12.1	1 094.6	1.3	141.3
p,p'-DDE	98.9	18.8	3.2	348.6	nd	46.8
p,p'-DDD	77.7	3.4	0.6	44.2	nd	6.9
p,p'-DDT	87.8	27.5	3.2	874.3	nd	88.8
o,p'-DDT	76.6	1.7	0.4	23.1	nd	3.6
DDTs	—	51.3	7.4	963.8	nd	128.9

注：“nd”表示未检出。

Note: "nd" means non-detected.

品中均被检出。以几何均值进行评估,4 种 HCHs 异构体在天津土壤中残留量的排名由高到低依次为 β -HCH> δ -HCH $\approx\alpha$ -HCH> γ -HCH。与其他异构体相比, β -HCH 的稳定性较高,水溶性和挥发性都非常低,也更加难以被生物降解,这是造成它在土壤中的残留浓度超过其他异构体的主要原因。DDTs 的检出率略低于 HCHs,4 种衍生物的检出率分别为:p,p'-DDE 98.9%、p,p'-DDD 77.7%、p,p'-DDT 87.8%、o,p'-DDT 76.6%。仅有 2 个取样点全部未检出。DDTs 的几何均值由大到小排序为:p,p'-DDT $\approx$ p,p'-DDE>p,p'-DDD>o,p'-DDT。其中 p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 的浓度水平相当,是 DDTs 污染物的主体。

2.1.2 空间分布特征

按照行政区域划分,天津市不同区域土壤中 OCPs 的残留水平均较低,除塘沽、津南的 HCHs 含量、北辰的 DDTs 含量只能满足土壤环境二级标准外,其余地

区均可达到一级土壤质量水平。其各行政区域中 HCHs 残留量见图 2,DDTs 残留量见图 3。HCHs 污染程度由高到低依次为:塘沽>津南>西青>汉沽>东丽>北辰>市区>大港>静海>宁河>武清>蓟县>宝坻。DDTs 排序为:北辰>西青>津南>蓟县>汉沽>市区>塘沽>武清>宁河>东丽>静海>宝坻>大港。HCHs 污染在天津的空间分布特征为:近郊区、滨海地区相对较重,市区次之,远郊区较轻;DDTs 表现为:近郊区、市区相对较重、远郊区县次之,滨海地区较轻。对各采样点位的检测结果进行浓度场插值分析,HCHs 污染情况空间分布见图 4,DDTs 污染情况空间分布见图 5。

2.1.3 土地利用类型分布特征

按照不同的土壤利用类型划分(图 6),HCHs 残留量由高到低排序依次为城市绿地>水田>荒地>果园>旱地>园田;DDTs 为城市绿地>园田>水田>果园>旱地>荒地。其中城市绿地的有机氯农药污染尤为

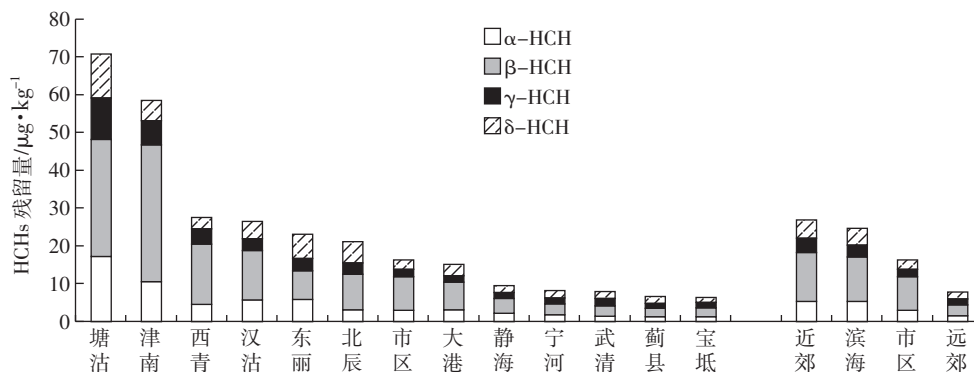


图 2 天津市不同区域表层土壤中 HCHs 残留量比较

Figure 2 Comparison of HCHs residues in surface soil of different districts in Tianjin

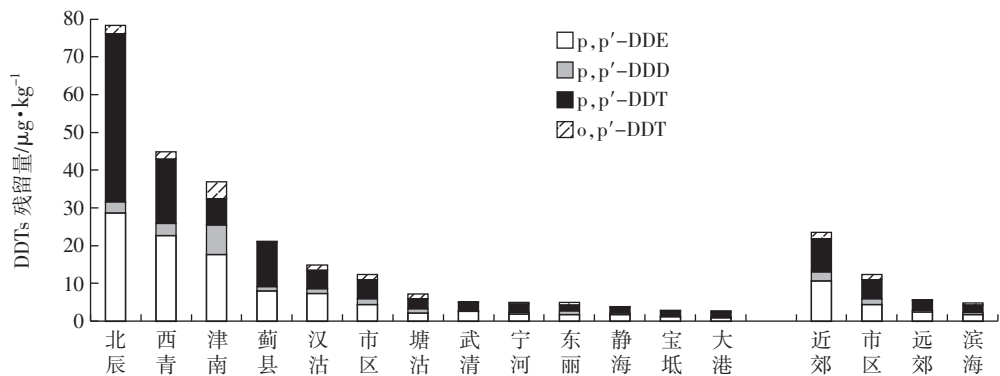


图 3 天津市不同区域表层土壤中 DDTs 残留量比较

Figure 3 Comparison of DDTs residues in surface soil of different districts in Tianjin

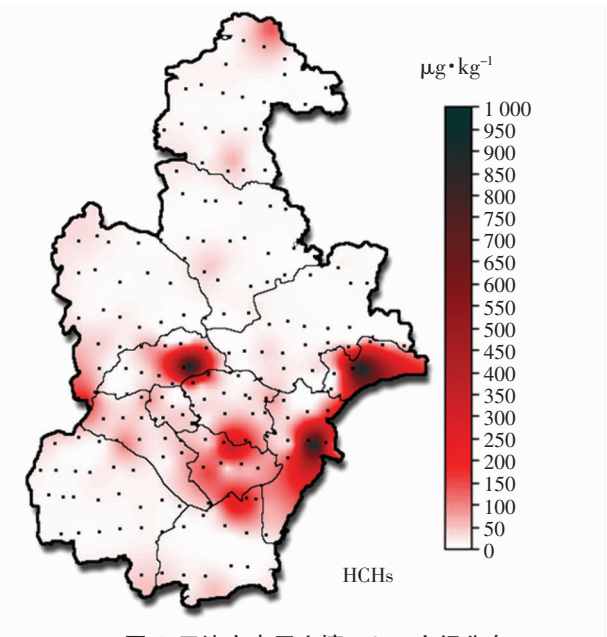


图 4 天津市表层土壤 HCHs 空间分布

Figure 4 HCHs spatial distribution of surface soil in Tianjin

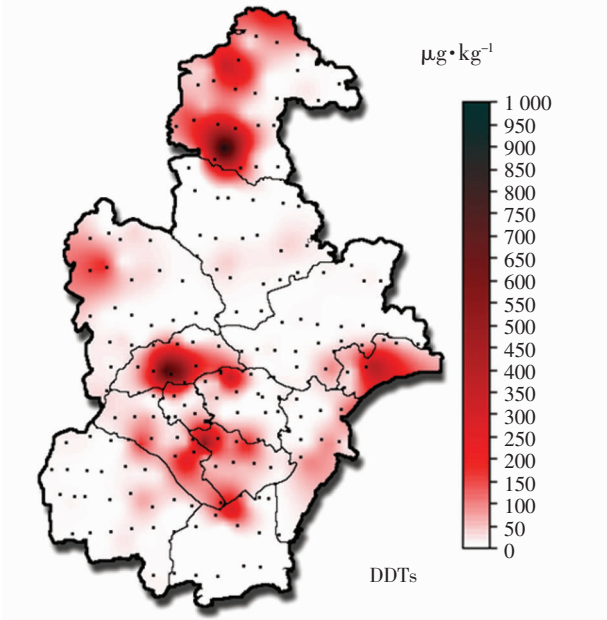


图 5 天津表层土壤 DDTs 空间分布

Figure 5 DDTs spatial distribution of surface soil in Tianjin

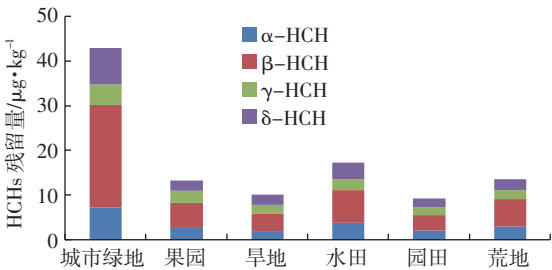
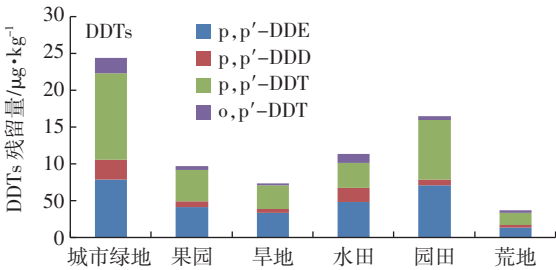


图 6 天津市不同土地利用类型土壤中有机氯农药残留量比较

Figure 6 OCPs residues of surface soil in different land-use types in Tianjin



突出,HCHs 和 DDTs 中各种异构体和衍生物均在其中出现高值。

清灌区和污灌区的 HCHs 和 DDTs 残留量差异不大(表 3),由此可见,虽然天津的污灌历史有 40 多

年,但污水灌溉并非土壤中有机氯农药的重要来源,这可能与有机氯农药的化学性质有关。无论 HCHs 还是 DDTs,都有明显的憎水性,因此尽管天津部分地表水污染严重,但其中 γ -HCH 和 DDTs 都能达到国家

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中对饮用水源地的相关要求。

2.1.4 剖面分布特征

4 个耕作区土壤剖面点分别代表了不同类型的耕作土壤:西青区南河镇菜田、西青区杨柳青镇高粱地、东丽区李明庄水稻田和蓟县上仓镇玉米地。根据土壤剖面特征及微量有机污染物残留、累积的可能层次,将土壤剖面分为 0~20、20~25、25~30、30~40、40~50、50~60、60~80、80~100 cm 8 个层次。

土壤剖面不同层次中 HCHs、DDTs 及异构体残留量分布见图 7~图 9。由图可见,4 个土壤剖面中,HCHs 在菜田中含量范围为 2.85~102.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),高粱地中含量范围为 3.86~23.48 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),水稻田中含量范围为 0.79~8.23 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),玉米地中含量范围为 0.346~2.114 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),HCHs 的含量由高到低为菜田>高粱地>水稻地>玉米地。DDTs 在菜田中含量范围为 4.72~298.33 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),高粱地中含量范围为 9.54~90.53 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),水稻田中含量范围为 0.64~30.01 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),玉米地中含量范围为 0.32~31.35 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),DDTs 的含量由高到低为菜田>高粱地>水稻田>玉米地。不同类型耕作土壤中 HCHs、DDTs 残留量纵向分布特征均是随着土壤深度的增加而减少,而且在耕作层(0~30 cm)内有机氯农药残留量最高,HCHs 在耕作层中的浓度占整个剖面土壤中浓度的 56.7%~83.4%,DDTs 在耕作层中的浓度占整个剖面土壤中浓度的 59.9%~94.6%。不同类型耕作土壤中耕作层(0~30 cm)的 HCHs、DDTs 残留量高低排序相同,HCHs 和 DDTs 同样表现为菜田>高粱地>水稻地>玉米地,水稻地与玉米地 DDTs 含量基本上相同。由此可见,天津地区耕作土壤,特别是菜田、高粱地有机氯农药的残留量较高,而且残留总量集中在 0~30 cm 的耕作层中。

在土壤剖面不同深度中,HCHs 的 4 种异构体中 β -HCH 的残留量占着主导地位;DDTs 的 4 种衍生物(o,p'-DDT 未检出)中,p,p'-DDE 的残留量占有相当大的比例,达 50%以上。而且,HCHs 的 4 种异构体及 DDTs 的 3 种衍生物残留量变化趋势基本上是随

表 3 不同灌溉区土壤中有机氯农药残留量比较($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW)

Table 3 OCPs residues of surface soil in different irrigation areas($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW)

灌溉类型	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	HCHs	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	o,p'-DDT	DDTs
清灌	2.7	5.3	2.1	2.4	12.5	3.08	0.59	3.14	0.38	7.19
污灌	2.2	4.4	2.1	2.8	11.5	3.53	0.56	3.41	0.38	7.88

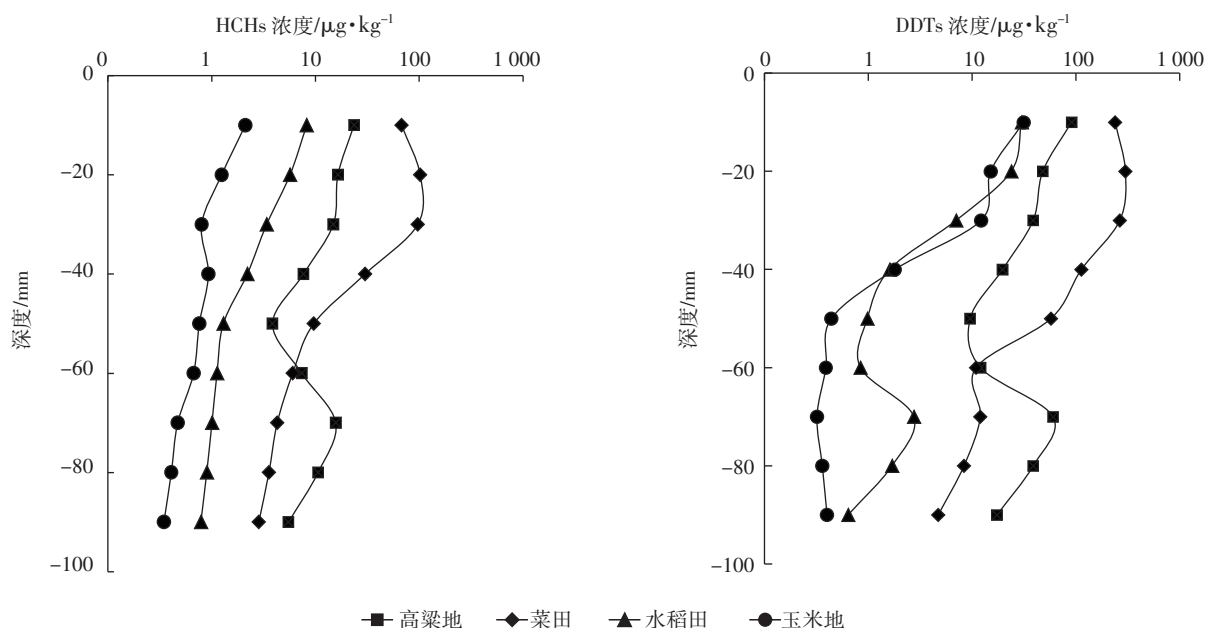


图 7 耕作区不同类型土壤中有有机氯农药纵向分布

Figure 7 OCPs longitudinal distribution in different farmland soils

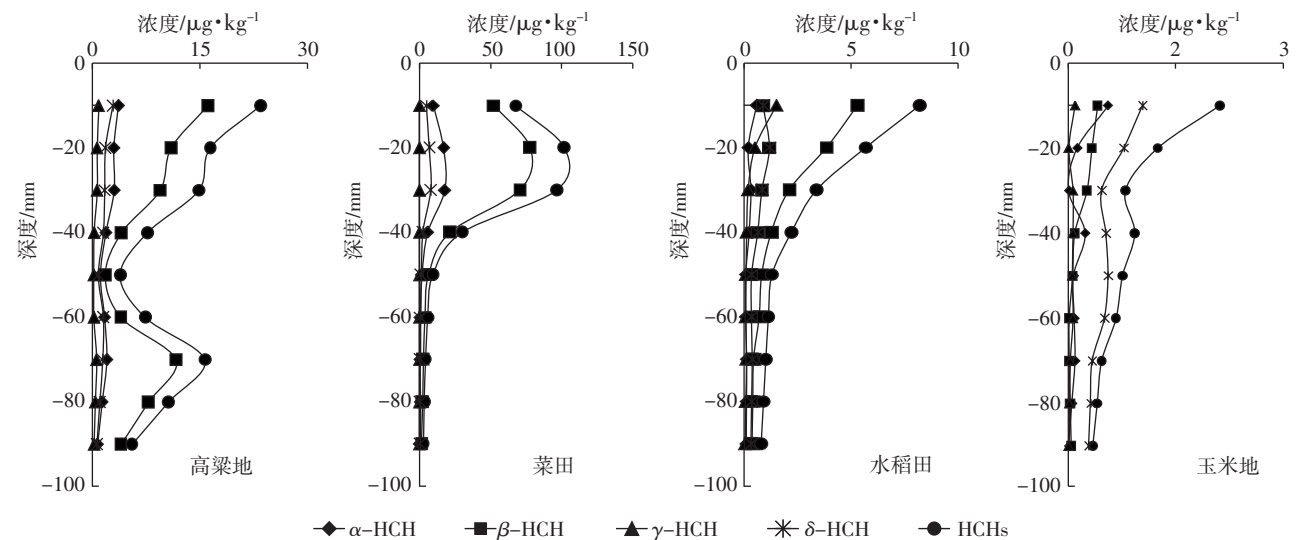


图 8 耕作区不同类型土壤中 HCHs 纵向分布

Figure 8 HCHs longitudinal distribution in different farmland soils

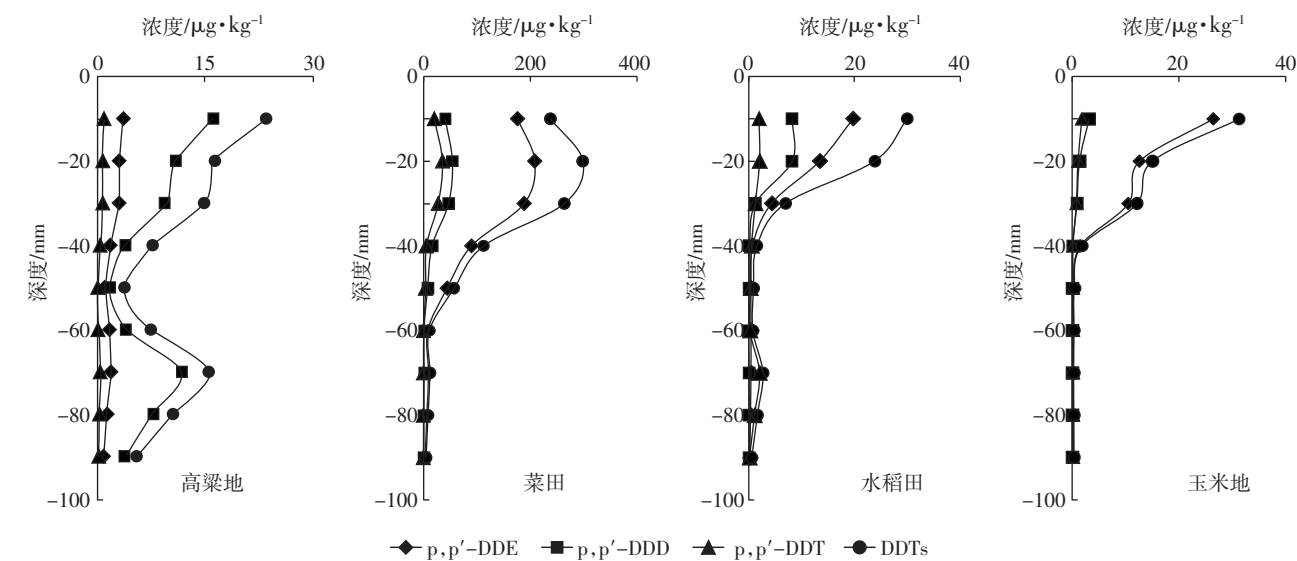


图 9 耕作区不同类型土壤中 DDTs 纵向分布

Figure 9 DDTs longitudinal distribution in different farmland soils

着土壤剖面深度的加深而降低。

这种有机氯农药含量的区域差异主要是由各地区有机氯农药施用量的高低决定的,农业上的施用是有机氯农药残留的主要来源。从 1970—1980 年的农药施用情况看,高粱地 HCHs 的接纳量为 $3.129 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, DDTs 的接纳量为 $0.520 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$;而玉米地 HCHs 的接纳量为 $0.357 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, DDTs 的接纳量为 $0.361 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。其次菜田、高粱地和水稻田离各种工业污染源(津西铸造厂、石油化工厂、污水处理厂、公路、污水河)很近,可能存在来自大气尘降的污染,而且这些污染源油污量大,组分复杂,对有机氯农药的

富集作用强,这些因素都会影响有机氯农药在典型剖面耕层土壤中的差异。

2.2 污染物残留情况分析

2.2.1 历史比较

1981 年天津曾对本市土壤中 OCPs 的残留情况进行过全面调查,这些污染物经过 20 年的迁移转化,浓度水平产生了较大变化,其残留量几何平均值历史对比见图 10。HCHs 含量几何平均值从 1981 年的 $80.7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 2001 年的 $12.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,降解率为 85.0%;DDTs 含量几何平均值由 $107.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $7.4 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,降解率为 93.1%。

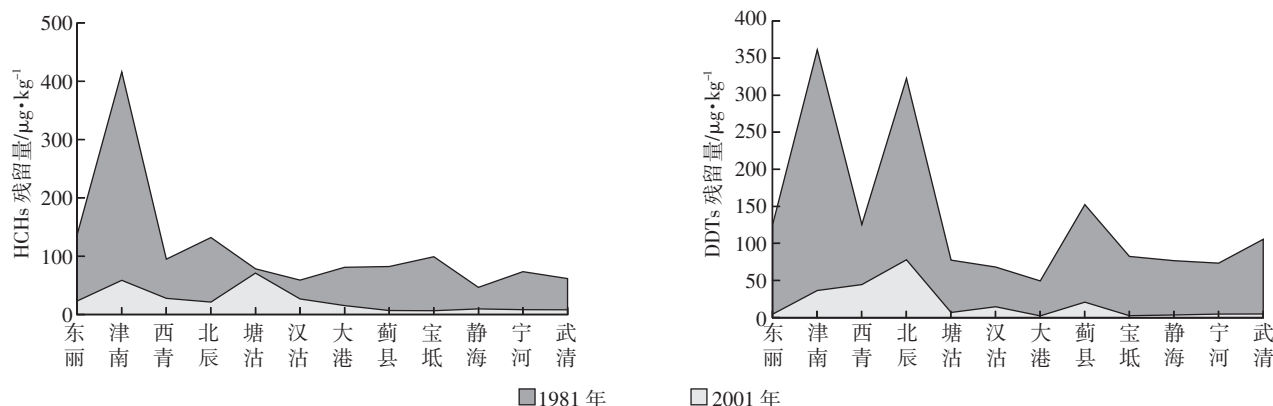


图 10 1981 年与 2001 年天津市表层土壤中 OCPs 残留比较

Figure 10 Comparison of OCPs surface soil residues in 1981 and 2001 in Tianjin

天津土壤中 OCPs 的降解与残留水平存在一定差异,主要表现为:

(1) HCHs 和 DDTs 降解水平有所差异

根据文献报道,HCHs 和 DDTs 在土壤环境中的残留周期基本相同,约为 3~20 年,但目前天津表层土壤中 DDTs 的平均残留量已由 20 年前高于 HCHs 的平均残留量 33.5%变为目前的低于 HCHs 的平均残留量 38.4%,降解速度明显快于 HCHs。2001 年与 1981 年 HCHs 和 DDTs 的平均降解率分别为 85.0%和 93.1%,相差了近 10 个百分点。天津的土地利用过程中有较多时间处于好气环境,渍水的厌氧环境较少,这有利于 DDTs 的降解^[6]。

(2) 区域降解水平有所差异

天津不同区域 OCPs 的降解水平非常不均衡,HCHs 和 DDTs 残留比范围分别为 4.4%~91.1%和 1.6%~20.3%。总体而言,远郊地区无论 HCHs 还是 DDTs 的降解都比较快,滨海地区的 HCHs、近郊地区的 DDTs 降解幅度相对较小,残留比较高。

(3) 局部地区异常情况

虽然我国在 20 世纪 80 年代初期就已经禁止了 HCHs 和 DDTs 的生产和使用,但天津局部地区目前仍存在一些用 OCPs 降解理论难以解释的问题,如某些地区土壤中 HCHs 的含量 20 年间未发生显著变化,降解率仅为 8.9%,同时还存在一些 HCHs 或 DDTs 相对的高值区等,这些现象理论上是不应该出现的。这些现象在排除采样、分析等过程中出现的误差后,可以推断这些地区存在国家禁止使用这两类农药后依旧施用的可能。

研究表明,天津土壤中 HCHs 含量大于 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 点位的 α/γ 比值范围为 0.2~4.2,比值较高的点位

分布在大港和东丽地区,周边没有明显的点源排放或农药施用,大港地区的高值区,这部分地区 HCHs 主要来源于长距离大气传输。其他点位的 α/γ 比值均趋近于 1,表明周边一些工业企业,如农药厂、化工厂对土壤的扩散污染和林丹的间断性使用依然存在。

p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 都是 DDT 的代谢产物,DDT 在厌氧或好氧条件下会被微生物转化,在厌氧条件下 DDT 发生脱氯转化成 DDD,DDD 是 DDT 最初的脱氯产物;在好氧条件下 DDT 脱氯化氢作用转化为 DDE。DDT 在环境中的主要降解产物为 DDE,少量为 DDD。如果 DDD/DDE 值小于 1,说明在土壤中多发生好氧生物降解;如果 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDTs}$ 比值大于 0.5,说明土壤中有新污染。本次现状调查数据显示,DDTs 含量大于 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 26 个点位中 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDTs}$ 比值范围为 0.09~0.73,其中 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDTs}$ 比值大于 0.5 的点位占 46%,集中在蓟县、西青、北辰、武清、津南、塘沽、大港等地区(DDTs 有 4 个样品超过国家土壤二级标准,分别坐落在北辰区、西青区和蓟县),根据 DDT 在环境中的降解规律, p,p' -DDT 应该大多转化为 p,p' -DDE,但本次调查天津表层土壤中 p,p' -DDT 的残留浓度(算术均值)高于 p,p' -DDE,由此可以进一步说明上述地区土壤中在 DDT 禁用后有施用的可能。

2.2.2 与其他地区比较

天津市表层土壤中 HCHs 残留量的平均值为 $45.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,范围值在 $1.3\sim 1\,094.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,低于 1990 年安徽省农田土壤的平均水平,高于国内沈阳地区的农业土壤(表 4)。天津市表层土壤中 DDTs 残留量的平均值为 $51.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,范围值在未检出~ $963.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,明显低于 1990 年安徽省农田土

表 4 天津市及其他地区土壤中有机氯农药残留水平比较($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$)
Table 4 Comparison of OCPs soil residues in different area($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$)

研究地区	HCHs		DDTs		资料来源
	范围	均值	范围	均值	
安徽省农田土壤	61~495	150	19~4 428	361	文献[17]
宁波不同的农业土壤	0.3~15	—	67.7~728.2	—	文献[18]
沈阳农业土壤	1.0~367.0	—	<1.0~252.0	—	文献[19]
天津市表层土壤	1.3~1 094.6	45.8	未检出~963.8	51.3	本研究数据

壤的平均水平,与宁波不同农业土壤的范围值接近,高于沈阳地区农业土壤。

由此可见,不同地区因工业布局、有机氯农药的生产、施用量以及气候、土壤条件、耕作措施等等综合因素影响的差异,有机氯农药在土壤中的残留水平有很大的差别。

3 结论

天津市表层土壤中 HCHs 和 DDTs 含量以几何平均值评价远远低于国家《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995) 二级标准,达到一级土壤标准。在 OCPs 各种异构体中, β -HCH、p,p'-DDT、p,p'-DDE 是农药残留的主要物质。HCHs 的空间分布特征为:近郊区、滨海地区相对较重,市区次之,远郊区较轻;DDTs 的空间分布特征为:近郊区、市区相对较重,远郊区次之,滨海地区较轻。土壤剖面分析表明 HCHs 以菜田中含量最高,其次是高粱地、水稻田和玉米地;DDTs 在菜田中的含量最高,其次是高粱地,水稻田与玉米地含量基本上相同。有机氯农药残留量纵向分布特征总体上是随着土壤深度的增加而减少,而且在耕作层(0~30 cm)内农药残留量最高。农业上的施用是有机氯农药残留的主要来源,而且天津地区的土壤环境更有利于 DDTs 的降解。

参考文献:

[1] 王学军,任丽然,戴永宁,等.天津市不同土地利用类型土壤中多环芳烃的含量特征[J].地理研究,2003,22(3):360-366.
WANG Xue-jun, REN Li-ran, DAI Yong-ning, et al. Contents of PAH compounds in different types of soils in Tianjin area[J]. *Geographical Research*, 2003, 22(3): 360-366. (in Chinese)
[2] 张 泉,楚 蕾,曹 军.天津郊区土壤与作物中有机氯农药残留现状与来源初析[J].农业环境科学学报,2010,29(12):2346-2350.
ZHANG Quan, CHU Lei, CAO Jun. Residual levels and chiral signatures of organochlorine pesticides in soil and plants in Tianjin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(12): 2346-2350. (in Chinese)

[3] 刘海萍,鲁炳闻,徐 鹏,等.我国某工业场地有机氯残留调研[J].中国测试,2015,41(10):39-43.
LIU Hai-ping, LU Bing-wen, XU Peng, et al. Investigation of OCPs in soil from sodium pentachlorophenate production enterprise[J]. *China Measurement and Test*, 2015, 41(10): 39-43. (in Chinese)
[4] 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 Shuang-xin, ZHOU Li, SHAO Ding-ding, et al. Studies on residues of organochloride pesticides POPs in the soils in Beijing area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(1): 24-29. (in Chinese)
[5] 田海珍,王 玲,高丽荣,等.珠江表层沉积物中有机氯农药含量及分布[J].环境化学,2013,32(2):225-231.
TIAN Hai-zhen, WANG Ling, GAO Li-rong, et al. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in the surface sediments of Zhujiang River[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(2): 225-231. (in Chinese)
[6] 杨国义,万 开,张天彬,等.广东省典型区域农业土壤中有机氯农药含量及其分布特征[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1619-1623.
YANG Guo-yi, WAN Kai, ZHANG Tian-bin, et al. Residues and distribution characteristics of organochlorine pesticides in agricultural soils from typical areas of Guangdong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1619-1623. (in Chinese)
[7] 杨嘉漠,王 赟,苏青青.长江武汉段水体悬浮物中有机氯农药的残留状况[J].环境科学研究,2004,17(6):27-29.
YANG Jia-mo, WANG Yun, SU Qing-qing. Investigation of organochlorine pesticides residue in the suspended solid of Wuhan section of the Yangtze River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(6): 27-29. (in Chinese)
[8] 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 Yuan-hua, 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)
[9] Bidleman T F, Leonel A D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the southern United States[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(1-2): 49-57.
[10] Akbar N, Asma A, Abdul M. Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with special reference to γ -HCH degradation [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 88(1): 41-46.
[11] 吴建兰,盛卫强.毛细管气相色谱分析土壤中有机氯农药[J].环境

- 与开发, 1998, 13(3): 48-50.
- WU Jian-lan, SHENG Wei-qiang. Analysis of organochlorine pesticide in soil by capillary GC [J]. *Environment and Development*, 1998, 13(3): 48-50. (in Chinese)
- [12] 孙 可, 刘希涛, 高 博, 等. 北京通州灌区土壤和河流底泥中有机氯农药残留的研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 1086-1093.
- SUN Ke, LIU Xi-tao, GAO Bo, et al. Studies on organochloride pesticides(OCPs) residues of soils and sediments in the Tongzhou irrigation area of Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5): 1086-1093. (in Chinese)
- [13] 何耀武, 区自清, 孙铁珩. 多环芳烃类化合物在土壤上的吸附[J]. 应用生态学报, 1995, 6(4): 423-427.
- HE Yao-wu, QU Zi-qing, SUN Tie-heng. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1995, 6(4): 423-427. (in Chinese)
- [14] 牛 森, 周艳明, 蒋玉文, 等. 1987 年沈阳市菜田土壤及其蔬菜中有机氯农药残留情况[J]. 沈阳农业大学学报, 1991, 22(2): 140-144.
- NIU Sen, ZHOU Yan-ming, JIANG Yu-wen, et al. Report on determining residues of organochlorine pesticides in vegetables and soils in Shenyang city[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 1991, 22(2): 140-144. (in Chinese)
- [15] 干爱华, 刘 军, 丁 辉, 等. 海河干流表层沉积物中的有机氯农药残留[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 232-236.
- GAN Ai-hua, LIU Jun, DING Hui, et al. Organochlorine pesticides in surficial sediments of Haihe River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 232-236. (in Chinese)
- [16] 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 Zhong-ming, WANG Xue-jun, LI Ben-gang, 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)
- [17] 岳永德, 花日茂, 朱历珍, 等. 安徽农田有机氯农药污染现状[J]. 安徽农学院学报, 1990, 17(3): 194-197.
- YUE Yong-de, HUA Ri-mao, ZHU Li-zhen, et al. Residual form and level of organochlorine pesticides in agroenvironment of Anhui, China [J]. *Journal of Anhui Agricultural College*, 1990, 17(3): 194-197. (in Chinese)
- [18] 赵 玲, 马永军. 有机氯农药残留对土壤环境的影响[J]. 土壤, 2001, 33(6): 309-311.
- ZHAO Ling, MA Yong-jun. Effect of organochlorine residues on soil environment, China[J]. *Soil*, 2001, 33(6): 309-311. (in Chinese)
- [19] 仲 夏, 索丽珍, 于凤玲. 沈阳市农田土壤农药残留水平[J]. 农村生态环境, 1996, 12(4): 58-60.
- ZHONG Xia, SUO Li-zhen, YU Feng-ling. The pesticide residues in farmland soils of Shenyang, China[J]. *Rural Eco-environment*, 1996, 12(4): 58-60. (in Chinese)

欢迎订阅 2017 年《农产品质量与安全》

中国科技核心期刊

主管 中华人民共和国农业部

主办 中国农业科学院

支持单位 农业部农产品质量安全监管局

协办单位 农业部农产品质量安全中心 中国绿色食品发展中心

承办单位 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所

主要栏目:本刊特稿、本刊专稿、政策法规、质量安全监管、无公害农产品、绿色食品、有机农产品、农产品地理标志、标准科学、风险监测与评估、检验检测、地方经验交流、学科建设与发展、农业标准公告、研究与探讨、安全生产技术、海外博览等。

读者对象:与农产品质量安全、农业质量标准和检验检测有关的各级行政管理、科研教学、检验监测、技术推广、生产企业等部门的相关人员。

本刊为双月刊,逢双月 10 日出版。大 16 开本,彩色四封,96 页。全国各地邮局(所)均可订阅,也可直接到本刊编辑部办理订阅手续。邮发代号:82-223。每册定价:15.00 元,全年共 90.00 元。

通讯地址:北京市中关村南大街 12 号中国农科院质标所《农产品质量与安全》编辑部

邮政编码:100081

联系电话/传真:(010)82106521、82106522

E-mail:aqs@caas.cn

欢迎各界朋友订阅、赐稿和刊登广告