农业资源与环境学报

2018年9月·第35卷·第5期:412-421

张敬卫, 宋 超, 方龙香, 等. 云南红河哈尼梯田稻鱼共作环境中有机氯农药残留现状及其生态风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(5): 412-421.

ZHANG Jing-wei, SONG Chao, FANG Long-xiang, et al. Status and ecological risk assessment of organochlorine pesticide residues in the rice-fish coculture environment of Honghe Hani Terrace in Yunnan Province[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2018, 35(5): 412-421.

云南红河哈尼梯田稻鱼共作环境中有机氯农药 残留现状及其生态风险评价

张敬卫^{1,2,3,4}, 宋 超^{1,2,3,4*}, 方龙香^{2,3,4}, 邹剑敏^{1,2,3,4}, 张石云^{1,2,3,4}, 张 聪^{2,3,4}, 陈家长^{1,2,3,4*}

(1.南京农业大学无锡渔业学院,江苏 无锡 214081;2.中国水产科学研究院淡水渔业研究中心,江苏 无锡 214081;3.农业农村 部水产品质量安全环境因子风险评估实验室(无锡),江苏 无锡 214081;4.农业农村部水产品质量安全控制重点实验室,北京 100141)

摘 要:为明确梯田稻鱼共作环境中有机氯农药(OCPs)的残留现状及其生态风险,于2017年5月采取红河县哈尼梯田所在区域不 同海拔的水样和土样,并通过气相色谱仪检测定量进行OCPs的组成、来源分析和生态风险评价。结果表明,水体中共有12种OCPs 被检出,残留总量范围为60.43~4 335.35 ng·L⁻¹,平均值为650.35 ng·L⁻¹;底泥环境中检测到11种OCPs,残留总量范围为6.68~26.36 μg·kg⁻¹,平均值为12.29 μg·kg⁻¹。哈尼梯田环境中氯化脂环类OCPs高于氯苯类,主要分布于底泥环境中。从各海拔位点得到的检 测结果来看,OCPs的残留并没有随海拔高度而变化。来源分析表明,该地区除历史性残留的OCPs外,存在新的OCPs输入。风险 评价最终结果发现,水源汇合处、低海拔和中海拔地区水样中异艾氏剂的残留对水体鱼类存在较大风险;底泥中OCPs的残留均有较大 的生态风险。总结得出梯田稻鱼共作环境中,底泥中的OCPs残留较水体需要更多的监控,而OCPs残留中的氯化脂环类需要进一 步引起重视。

关键词:哈尼梯田; 稻鱼共作环境; 有机氯农药; 氯苯类; 氯化脂环类; 生态风险评价 **中图分类号:**X826 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-6819(2018)05-0412-10 **doi**: 10.13254/j.jare.2018.0149

Status and ecological risk assessment of organochlorine pesticide residues in the rice-fish coculture environment of Honghe Hani Terrace in Yunnan Province

ZHANG Jing-wei^{1,2,3,4}, SONG Chao^{1,2,3,4*}, FANG Long-xiang^{2,3,4}, ZOU Jian-min^{1,2,3,4}, ZHANG Shi-yun^{1,2,3,4}, ZHANG Cong^{2,3,4}, CHEN Jiazhang^{1,2,3,4*}

(1. Wuxi Fisheries College, Nanjing Agricultural University, Wuxi 214081, China; 2. Freshwater Fisheries Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Wuxi 214081, China; 3. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Aquatic Products on Environmental Factors (Wuxi), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuxi 214081, China; 4. Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100141, China)

Abstract: The rice-fish agriculture model was introduced into the Hani Terraces of Yunnan in order to protect the traditional culture of terraced farming in China and promote the policy of precise poverty alleviation. Due to the accumulation of organochlorine pesticides (OCPs) in both agricultural environments and high altitude areas, the residual status and ecological risks of OCPs in the environment of rice-fish coculture in the terraces need to be clarified. In this study, water samples and soil samples from different altitudes in Hani Terrace

收稿日期:2018-03-07 录用日期:2018-06-11

基金项目:中国水产科学研究院基本科研业务费项目(2018HY-ZD0605);国家水产品质量安全风险评估项目(GJFP201700903) 作者简介:张敬卫(1992—),男,安徽亳州人,硕士研究生,研究方向为环境监测与保护。E-mail:760177352@qq.com *通信作者:陈家长 E-mail:ffrcchen@hotmail.com;宋 超 E-mail:songc@ffrc.cn

area of Honghe County were collected in May 2017. The composition, source analysis, and ecological risk assessment of OCPs were performed after gas chromatograph detection. The results showed that 12 kinds of OCPs were detected in the water body, and the total residual amount ranged from 60.43 ng \cdot L⁻¹ to 4 335.35 ng \cdot L⁻¹ with an average value of 650.35 ng \cdot L⁻¹. Furthermore, 11 kinds of OCPs were detected in sediment, the range was 6.68~26.36 μ g \cdot kg⁻¹ with an average value of 12.29 μ g \cdot kg⁻¹. The chlorinated alicyclic OCPs in the Hani Terrace fields were higher than the chlorobenzenes and were mainly distributed in the sediment environment. The residual OCPs were not change with altitude according to the detection results obtained at each altitude point. The source analysis indicated that there were new OCPs inputs in the area except for the historical residual OCPs. The final result of the risk assessment found that residues of isodrine in water samples at the confluence of water sources, low altitude and mid–altitude areas presented a greater risk to water fish. The risk of residual OCPs in sediment was higher than that in water. There were high ecological risks in some sampling sites in sediments, including HCHs, DDTs, endosulfan II, chlordane and endrin, while the residual heptachlor in each sampling point. The conclusion was that the residues of OCPs in sediment need more monitoring in the rice–fish coculture environment, and the residual chlorinated alicyclics OCPs needed further attention. This study provides guidance for the protection of terrace ecological environment by these theoretical data, which is more conducive to the precise promotion of the next step.

Keywords: Hani Terrace; rice-fish coculture environment; organochlorine pesticides; chlorobenzenes; chlorinated alicyclics; ecological risk assessment

随着现代农业的发展,农药残留问题越来越受到 关注,有机氯农药(Organochlorine pesticides,简称 OCPs)就是造成这类问题的主要污染物之一^[1]。虽然 大多数 OCPs 已经被禁用, 但其残留问题仍然存在^[2-4]。 近些年来,OCPs不仅在农田及内陆水域等环境中被 检出[5-7],在高海拔地区同样被频繁检出[8-10]。有研究 表明在一定的气象和地理条件下,高海拔环境可作为 大气持久性污染物负荷的"冷凝器"[11]。Xing等[12]在 远离源区的偏远高海拔地区的土壤样品中发现了六 六六(Hexachlorocyclohexane,简称HCH)和滴滴涕 (Dichlorodiphenyltrichloroethane, 简称 DDT), 证实了 OCPs的远距离大气迁移现象。此外,研究还发现土 壤中的OCPs浓度与海拔高度呈显著负相关,与广东 省部分高海拔地区表层土壤中OCPs的变化一致^[13]。 由于大气的远程运输,高山地区已成为OCPs等持久 性半挥发性污染物残留的重要"预警"站点[14-15]。

云南红河哈尼梯田是全球农业文化遗产,主要分 布于云南省红河州的元阳、红河、绿春、金平4县境 内。为推动文化遗产的保护以及精准扶贫政策的开 展,政府在该地区引入了稻鱼共作的养殖模式^[16-17]。 哈尼梯田多分布在较高海拔地区,除原有农业耕作中 可能存在 OCPs 的使用外,其所在地理位置也易存在 因冷凝结效应所导致的 OCPs 外源输入。我国若尔盖 高原、喜马拉雅山地及长白山高海拔地区均发现 OCPs 的残留^[10,18-19]。所以,为了保障稻鱼共作农业模 式的顺利推广,需要明确哈尼梯田中 OCPs 的残留现 状及生态风险,以便及时采取合理有效的措施。

目前,并非所有 OCPs 都已经被禁止使用。OCPs

主要分为氯苯类和氯化脂环类^[20],大部分氯苯类 OCPs现已被禁止使用,氯化脂环类OCPs多是被限制 使用。本研究选取这两大类OCPs中的22种常见 OCPs作为监测目标,对云南红河县乐育乡的尼美梯 田的水样及底泥进行检测,并根据检出结果进行生态 风险评价。旨在明确OCPs残留现状,为我国梯田耕 作文化保护以及稻鱼共作的推广提供相应的理论数 据指导。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于云南省红河县乐育乡的尼美梯田,采 样部分梯田总面积为50.67 hm²(图1)。采样时间为 2017年5月。从梯田底部开始,考虑到水源汇合处地 域较窄,在此处选取1个采样点YC(海拔1680 m);在 低海拔处(海拔1696 m)、中等海拔处(海拔1769 m) 和高海拔处(海拔1795 m)均选取3个采样点(低、中、 高海拔分别为YL1~3、YM1~3、YH1~3),在同一海拔 高度上均匀分布;水源处(海拔2000 m)在水库出水 口选取1个采样点YR。利用采水器和采泥器在每个 采样点分别采集3L水样和3kg左右的泥样。由于环 境条件限制,水库处没有采集泥样。样品采集后,避 光封存。通过速递运至实验室,并在-20℃条件下冷 冻保存。

1.2 试验材料

OCPs标准物质α-HCH、六氯苯、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、七氯、艾氏剂、异艾氏剂、外环氧七氯 B、氯丹、o,p'-DDE、硫丹 I、p,p'-DDE、狄氏剂、o, 农业资源与环境学报·第35卷·第5期



图 1 哈尼梯田采样点示意图 Figure 1 Map of Hani Terrace showing the sampling sites

p'-DDD、异狄氏剂、硫丹Ⅱ、p,p'-DDD、o,p'-DDT、 p,p'-DDT、甲氧DDT、灭蚁灵(混标,纯度在91.8%~ 100.0%范围内,购自美国o2si试剂公司);实验所用 有机溶剂均为色谱纯,正己烷和二氯甲烷均购自德国 默克公司,丙酮(纯度≥99.7%)购自国药集团化学试 剂有限公司;实验所用铜粉为200目,购自国药集团 化学试剂有限公司。

1.3 样品前处理

水样前处理:将水样解冻后,用真空抽滤装置使 水样通过0.45 µm玻璃纤维滤膜。量取250 mL抽滤 后的水样于500 mL分液漏斗中,加入10 g NaCl混匀, 再加入40 mL正己烷/二氯甲烷溶液(1:1)的混合液。 振荡2~3 min,静置1 h。弃去水层,取有机相于50 mL 离心管中,并加入4 g无水硫酸钠,在4000 r•min⁻¹的 条件下离心8 min。将离心后的有机相转移至鸡心瓶 中,在40 ℃水浴条件下旋转蒸干,用1 mL正己烷定 容。经0.22 µm 的有机相滤器过滤,转移至进样瓶 中,待上机测定。

沉积物前处理:将沉积物样品解冻后,经冷冻干燥,去除石块及动植物残体等。称取5g(精确至0.01g)样品于50mL离心管中,加入2g铜粉混匀,再加入20mL正己烷/丙酮(1:1)混合液。将样品置于涡旋设

备,在2000 r·min⁻¹条件下振荡5 min,再超声10 min。 再将样品放入冷冻离心机中,在4000 r·min⁻¹条件下 离心8 min。离心结束后,取上层有机相于鸡心瓶中, 并于40 ℃水浴条件下旋转蒸发浓缩至1~2 mL。使浓 缩液通过已活化的无水硫酸钠+Florisil固相萃取柱 [先用5 mL 丙酮/正己烷(1:9)混合溶液活化,再用10 mL正己烷平衡柱子],再用6 mL正己烷分3次洗鸡心 瓶,并作为洗脱液洗脱萃取柱。收集滤过液及洗脱液 于鸡心瓶中,在40 ℃水浴条件下旋转蒸干,用1 mL正 己烷定容。经0.22 μm的有机相滤器过滤,转移至进 样瓶中,待上机测定。

1.4 样品分析

水样及沉积物样品使用配有 ECD 检测器的 Agilent-7890A 气相色谱仪进行分析。具体检测条件:色 谱柱为 DB-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μ m);载气为99.999%高纯氮气;线速度为 30 cm·s⁻¹; 采用脉冲不分流方式进样,进样量 1 μ L;进样口温度 260 °C;检测器温度 310 °C;升温程序:初始温度 100 °C,保持 1 min,以 30 °C·min⁻¹升至 250 °C,再以 10 °C·min⁻¹升至 290 °C,保持 5 min。

1.5 质量控制与保证

配制浓度梯度为1、5、20、100、150 μg·L⁻¹的 OCPs

混标标准液,制作标准曲线,其线性相关系数R在 0.996 0~0.999 9之间。实验选取 5、10 μg·L⁻¹和 50 μg·L⁻¹3个浓度值作为加标浓度,进行基质加标,得 到的水样和底泥的基质加标回收率范围分别为 71.5%~121.1%、83.5%~119.4%。实验检测方法的检 出限均以3倍信噪比计算,其定量限均以10倍信噪比 计算,水样检出限与定量限范围分别是0.80~2.00 ng· L⁻¹和2.00~4.00 ng·L⁻¹,沉积物检出限与定量限范围分 别为0.04~0.20 μg·kg⁻¹和0.10~0.40 μg·kg⁻¹。在样品 检测时通过平行样和空白样进一步确保预处理的准 确性,并在样品定性时对检出OCPs进行加标确认。

1.6 生态风险评价方法

ECOSAR^[21]属于EPI Suite 中的一个基于 lgKow 化 学分类的OSAR模型,可以预测化学药品对水生生物 的急慢性毒性。该项工作利用ECOSAR软件预测水 体鱼类、枝角类和绿藻类的L(E)C50值,并选取96h 暴露条件下的最低数值。这三类生物作为评价受体 可以更准确地反映农药残留对水体环境的生态风 险^[22]。OCPs多为疏水性物质,在水体中会经过一系 列的化学行为稳定在底泥之中[23],因此沉积物中的农 药残留同样会对稻鱼共作环境产生不利影响[24]。所 以在考虑水体 OCPs 残留生态风险的同时, 也需要考 虑到底泥中OCPs残留的生态风险。本研究从水体和 底泥两种环境进行生态风险评价,首先借助预测得到 的L(E)C50计算环境中的无效应浓度(PNEC)^[25],计算 公式如下:

$$PNEC_{water} = \frac{L(E)C_{50}}{AF}$$
(1)

$$PNEC_{sed} = \frac{K_{susp - water}}{RHO_{susp}} \times PNEC_{water}$$
(2)

表底泥中的无效应浓度, µg·kg⁻¹; AF 为评价因子, 取值 范围为10~1000^[26];由于选取的毒理数据为ECOSAR预 测结果的最低数值,所以AF选取数值为100^[27]。 PNECsed的推导过程及相应参数见表1^[25-26]。

计算 PNEC 值后,利用风险商值对水体和底泥中 OCPs残留的生态风险进行评估^[28],计算公式如下:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$
(3)

式中:MEC为环境中的实测浓度,ng·L⁻¹或µg·kg⁻¹; RQ为农药残留的风险商值。当0.1<RQ<1时,为低生 态风险值范围,表明评价环境中存在着一定的生态风 险,需要加强对残留情况的监察;当RQ>1时,为高生 态风险值范围,表明存在较大的风险,应当及时采取 相应的措施^[29]。

2 结果与讨论

2.1 哈尼梯田有机氯农药残留水平

2.1.1 哈尼梯田水环境中有机氯农药的残留水平

哈尼梯田采样区域水样及底泥中均有 OCPs 检 出,其中水样中OCPs总量范围为60.43~4 335.35 ng· L⁻¹,平均值为650.35 ng·L⁻¹(表2)。与丁洋等^[7]2017 年在广州红树林湿地中的检测结果(ΣOCPs范围为 1.89~90.19 ng·L⁻¹,平均值为 30.16 ng·L⁻¹)相比,该地 区梯田水环境中残留的OCPs高得多。主要是因为该 地区氯化脂环类 OCPs 检出率和残留浓度较高, 而红 树林湿地中主要检测的是HCH和DDT类。在检测的 22种目标 OCPs 中, 有 12 种在水样中被检出, 分别为 α -HCH δ -HCH ρ , p'-DDT p, p'-DDT ρ , p'-DDE o,p′-DDD、七氯、硫丹Ⅰ、硫丹Ⅱ、艾氏剂、异艾氏剂 和狄氏剂。检出率较高的氯苯类 OCPs 为 HCHs 和 DDTs,其质量浓度范围分别是 ND~14.97 ng · L⁻¹和

Table 1 Calculation formula of PINEC _{sed}				
 公式	参数			
$K_{\text{susp-water}} = F_{\text{susp-water}} + F_{\text{susp-solid}} \times \frac{K_{\text{p-susp}}}{1000} \times \text{RHO}_{\text{solid}}$	$K_{\text{susp-water}}$ 为悬浮物与水相之间的分配系数($\mu g \cdot g^{-1}$)			
	F _{susp-water} 为悬浮物中水的体积比(0.9 L·L ⁻¹)			
	F _{susp-solid} 为悬浮物中固体的体积比(0.1 L·L ⁻¹)			
	K _{p-susp} 为悬浮物水中的分配系数(L·kg ⁻¹)			
	RHO _{solid} 为固相密度(2500 g·L ⁻¹)			
$RHO_{susp} = F_{susp-solid} \times RHO_{solid} + F_{susp-water} \times RHO_{water}$	RHO _{susp} 为悬浮物容重(1150g·L ⁻¹)			
	RHO _{water} 为水相密度(1000 g·L ⁻¹)			
$K_{ ext{p-susp}}{=}F_{ ext{susp-oc}}{ imes}K_{ ext{oc}}$	F _{susp-oc} 为悬浮物中有机碳质量分数(0.1 g·g ⁻¹)			
	K _{ac} 为有机化合物的吸着系数(L·kg ⁻¹)			
$\lg K_{oc} = 0.848 \lg K_{ow} + 0.033$	Kow为辛醇水分配系数(L·kg ⁻¹)			

表1 PNEC_{sed}推算的相关公式

http://www.aed.org.cn

农业资源与环境学报·第35卷·第5期

表2 哈尼梯田采样区域有机氯农药质量浓度分布范围

Table 2 Range of concentrations of organochlorine pesticides in the sampling area of Hani Terraces

农药 —	オ	k样中OCPs浓度/ng・	L ⁻¹	底泊	尼样中OCPs浓度/μg·	kg ⁻¹
	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值
α-ΗСΗ	6.99	ND	10.85	0.07	ND	0.28
β-ΗCΗ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-ΗCΗ	ND	ND	ND	0.24	ND	1.10
δ-ΗСΗ	1.36	ND	7.89	0.60	0.33	0.95
ΣHCHs	8.35	ND	14.97	0.91	0.42	2.05
六氯苯	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDT	5.74	ND	17.21	0.13	ND	1.30
p,p'-DDT	1.20	ND	4.83	0.50	ND	1.01
o,p'-DDE	2.05	ND	4.84	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	0.41	ND	1.55
o,p'-DDD	5.82	ND	8.89	0.13	ND	0.81
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\Sigma DDTs$	14.81	ND	28.48	1.16	0.21	4.67
甲氧 DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND
七氯	19.21	ND	39.04	5.04	2.71	6.06
外环氧七氯 B	ND	ND	ND	ND	ND	ND
硫丹 I	4.12	ND	21.80	ND	ND	ND
硫丹Ⅱ	545.72	ND	4 244.98	0.91	ND	1.52
氯丹	ND	ND	ND	0.53	ND	3.62
艾氏剂	1.40	ND	15.37	ND	ND	ND
异艾氏剂	33.24	ND	130.75	ND	ND	ND
狄氏剂	0.35	ND	3.85	ND	ND	ND
异狄氏剂	ND	ND	ND	1.66	ND	3.96
灭蚁灵	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ΣOCPs	650.35	60.43	4 335.35	12.29	6.68	26.36

注:ND表示未检出或小于定量限。

Note: ND represents not detected or less than the limit of quantitation.

ND~28.48 ng·L⁻¹,这一残留水平低于丁洋等^[7]在湿地 水样中的检测结果。七氯、硫丹 II 和异艾氏剂为检出 率较高的氯化脂环类 OCPs,它们的质量浓度范围分 别为 ND~39.04、ND~4 244.98 ng·L⁻¹和 ND~130.75 ng·





图2 水(a)和底泥(b)中有机氯农药在各采样点的分布

Figure 2 Distribution of organochlorine pesticides in water(a) and sediment(b) at each sampling point

http://www.aed.org.cn

再加上部分国家和地区仍在使用,导致氯苯类 OCPs 仍有一定量的环境检出^[10.30]。

2.1.2 哈尼梯田底泥环境中有机氯农药的残留水平

底泥样品中OCPs总量范围为6.68~26.36 μg·kg⁻¹, 平均值为12.29 μg·kg⁻¹(表2)。其中共有11种目标 OCPs 被检出,分别为α-HCH、γ-HCH、δ-HCH、o,p'-DDT、p,p'-DDT、p,p'-DDE、o,p'-DDD、七氯、硫丹 Ⅱ、氯丹和异狄氏剂。本研究结果高于2017年在黄 河三角洲地区(0.01~10.49 μg·kg⁻¹)^[31]及内蒙古牧区 (0.18~23.8 µg·kg⁻¹)^[32]土壤的 OCPs 残留水平。相比 于2015年在宁德农业环境中的检测结果(ΣOCPs范 围为3.66~658.42 μg·kg⁻¹,平均值为78.83 μg·kg⁻¹)^[5] 和2016年福州市农田表层土壤OCPs残留水平(含量 范围为 3.80~160.18 µg · kg⁻¹,均值为 21.25 µg · kg⁻¹)^[33],该检测结果低得多。Li等^[34]发现稻田土壤较 自然土地更易发生 OCPs 的残留, 与上述农业土壤和 未开垦土壤OCPs残留水平的对比结果相似。所以需 要对稻田土壤 OCPs 的残留加强重视,并及时采取措 施。

底泥中检出率较高的氯苯类 OCPs 同样为 HCHs 和 DDTs,质量浓度范围分别为 0.42~2.05 μg·kg⁻¹和 0.21~4.67 μg·kg⁻¹,低于 2014年我国若尔盖高原地区 ΣHCHs 0.43~10.60 μg·kg⁻¹和 ΣDDTs 0.31~5.72 μg· kg⁻¹的残留水平^[18]。氯化脂环类 OCPs 检出较高的分 别是七氯、硫丹 II、氯丹和异狄氏剂,它们的质量浓度 范围分别是 2.71~6.60、ND~1.52、ND~3.62 μg·kg⁻¹和 ND~3.96 μg·kg⁻¹。底泥中氯化脂环类 OCPs 仍普遍高 于氯苯类,含量最高的 OCPs 为七氯(图 2b)。这表明 OCPs 残留的关注点不能仅停留在 HCHs 和 DDTs 上, 氯化脂环类 OCPs需要更多的重视。

2.2 哈尼梯田有机氯农药组成特征及来源分析

通过图2可以看到OCPs在不同采样点的残留水 平。其中,底泥样品在中高海拔采样点(YM、YH)的 各类OCPs含量整体偏高于低海拔采样点(YC、YL)。 水体样品除七氯外,其余检出的OCPs并没有表现出 这一趋势。水体与底泥的差异可能与水体的流动存 在相应的联系。从整体来看,本研究结果并没有在海 拔1680~2000 m范围内表现出随海拔高度变化的趋 势。这一结果可能与海拔范围较小或者梯田山地地 形存在一定的联系。杨瑞强等^[35]发现OCPs浓度随海 拔升高而增加主要是因为高山冷凝效应导致,但由于 山地结构复杂,并不是所有区域的OCPs残留都与海 拔高度具有相关性。长白山地区表层土壤中OCPs的 检测发现,整体OCPs残留随海拔升高而增加,但部分低海拔地区由于农业活动的原因表现出较高的OCPs 残留^[19]。由于高山冷凝结效应,高海拔地区会有一定 程度的OCPs检出,然而OCPs的残留分布并不一定随 海拔升高呈现增加的趋势。

通过检出的氯苯类和氯化脂环类 OCPs 结果可以 进一步观察 OCPs 的组成及来源。氯苯类检出的 OCPs 主要是 HCHs 和 DDTs 类。研究发现(DDD+ DDE)/DDT的比例低于0.5时,表明有新的DDTs农药 进入这个环境当中^[36]。本研究除了在水流汇合处和 低海拔地区的底泥环境中(DDD+DDE)/DDT的比例 低于0.5,其他均高于0.5,表明在水流汇合处和低海 拔地区的底泥中有新的DDTs类农药的输入。我国环 境中 DDTs 的来源主要有两种:工业 DDT 和三氯杀螨 醇。在三氯杀螨醇的生产过程中,DDTs被用作中间 体材料,三氯杀螨醇中的DDT残留物成为释放到环 境中的新的DDT来源[36-37]。这两个来源的区别在于 o,p'-DDT和p,p'-DDT的比例,工业DDT以p,p'-DDT为主,三氯杀螨醇中以o,p'-DDT为主。本研究 结果中,低海拔地区o,p'-DDT整体含量较高,表明 这一输入源于三氯杀螨醇的使用。HCHs类OCPs在 水中主要残留的是 α -HCH,底泥中主要是 δ -HCH,这 与环境中β-HCH最稳定的特点并不相符。朱晓华 等四研究发现,由于高山冷凝结效应,p,p'-DDT单体 仅在高海拔山区被检出。这表明环境中大气远程运 输会造成高海拔地区仅有部分OCPs单体存在,所以 这两类HCH异构体的输入可能源自于大气沉降。

Daly等^[38]在对加拿大山区空气和土壤中 OCPs 检 测时发现包括α-HCH、硫丹和狄氏剂在内的几类 OCPs农药易因大气沉降被远程运输,这与本研究检 测结果相似。无论在水样还是底泥样品中,硫丹 I 与 硫丹Ⅱ含量的比值均小于2.33,表明该环境中没有新 的硫丹输入[10]。硫丹在环境中较高的检出浓度,表明 过去该地区周围硫丹有较多的投入。相关研究表明, 中国早期硫丹的生产使用量较高^[39],且主要分布在西 南等地区^[40]。Weber等^[41]发现硫丹 II 在水中的溶解度 比硫丹Ⅰ更高,与本研究中水体的硫丹Ⅱ含量高于底 泥的结果一致。同样硫丹Ⅰ相比硫丹Ⅱ更容易汇集 到底泥中[41],但其在底泥中降解速度快于硫丹Ⅱ[10], 这可能是底泥中硫丹 I 含量较少的原因。底泥中检 出浓度最高的为七氯,但我国已于20世纪80年代禁 止其使用[42],环境中七氯的残留主要是因为氯丹的使 用而导致。然而,在检测结果中仅有一个采样点有氯

丹的检出。虽然七氯已在我国被严格限制使用,但有些国家并没有对七氯进行管控^{43]}。近年来,科特迪瓦水生环境(包括鱼体和底泥)中均发现七氯大量残留¹⁴¹,而中国三峡水库中也发现有新的七氯输入¹⁴⁵, 所以大气远程运输而导致七氯残留的可能性较大。

水样和底泥中的OCPs 在浓度水平上存在差异, 底泥中残留的OCPs 普遍高于水样。这主要是因为 OCPs 为疏水性有机物,进入水体后更易积累在表层 沉积物中^[23]。在本研究结果中艾氏剂、异艾氏剂和狄 氏剂主要在水体中被检出,表明这三类药物可能是新 的环境输入。20世纪50年代以来,艾氏剂、异艾氏剂 和狄氏剂被广泛用于植物保护和病虫害防治。近些 年来,艾氏剂、异艾氏剂和狄氏剂在中国多地均有较 高浓度的检出^[46-47],所以不排除因大气沉降的远程输 入导致这三类药物在该研究区域水环境中出现。

2.3 哈尼梯田有机氯农药的生态风险评价

根据ECOSAR软件模拟得到的水体鱼类、枝角类和绿藻类毒性数据值,计算水体和底泥的无效应浓度

(PNEC)。利用商值法对哈尼梯田稻鱼共作环境进行 生态风险评价,其结果如图3所示。

2.3.1 梯田水体环境生态风险评价

在各采样点,水体中 HCHs、硫丹 I 和狄氏剂的 RQ值均在 0.1 以下,表明这几类 OCPs 不会对研究区 域水体中的生物产生风险。存在低生态风险的 OCPs 为 DDTs、硫丹 II、七氯和艾氏剂,在部分采样点其对 鱼类和枝角类的 RQ值在 0.1~1之间。存在高生态风 险的 OCPs 为异艾氏剂,其在部分采样点对鱼类的 RQ 值大于 1。研究结果表明水体中 DDTs、硫丹 II、七氯、 艾氏剂和异艾氏剂的残留对鱼类和枝角类生物存在 潜在的生态风险。异艾氏剂的残留对水体中的鱼类 存在较大的生态风险,对枝角类和绿藻类生物同样存 在潜在的生态风险,需要引起进一步重视。 2.3.2 梯田底泥环境生态风险评价

底泥样品中检出的HCHs、DDTs、硫丹Ⅱ、七氯、 氯丹和异狄氏剂均存在较高的生态风险,在部分或全 部采样点RQ值大于1。研究结果表明底泥中OCPs



图3 水(a)和底泥(b)中各采样点有机氯农药残留对不同物种的风险商值

Figure 3 Risk quotients of different species of organochlorine pesticide residues at each sampling point in water(a) and sediment(b)

的残留问题较为严重,对底泥生态环境存在较高的生态风险,尤其是七氯的残留。此外,底泥中残留的 OCPs易对水体造成二次污染^[7],需要对底泥的残留生态风险高度重视。

相比于国家现有标准,梯田水体中的 HCHs 和 DDTs 残留均远低于水质标准(γ-HCH 2000 ng·L⁻¹和 DDTs 1000 ng·L⁻¹)^[48]。底泥中 HCHs、DDTs、氯丹和七 氯的残留也都在国家农业土壤二级标准值(HCHs 50 μg·kg⁻¹、DDTs 100 μg·kg⁻¹、氯丹10 μg·kg⁻¹和七氯10 μg·kg⁻¹)要求以下^[49]。但是在稻鱼共作环境中,鱼类、 枝角类和藻类生物很容易受到 OCPs 残留所造成的影 响。所以这几类风险商值较大的 OCPs 残留需要引起 重视,对于该地区稻鱼共作产品仍需要进一步检测并 进行风险评价。

3 结论

(1)在哈尼梯田采样区域共检测出目标 OCPs 16 种。其中水环境中共检测到 OCPs 12种,残留总量范 围为 60.43~4335.35 ng·L⁻¹,平均值为 650.35 ng·L⁻¹; 底泥环境中共检测到 OCPs 11种,残留总量范围为 6.68~26.36 μg·kg⁻¹,平均值为 12.29 μg·kg⁻¹。该梯田 底泥环境中 OCPs 的残留总量高于水环境中的 OCPs, 氯化脂环类 OCPs 高于氯苯类。

(2)从各点检测结果来看,OCPs的残留在该研究 区域内没有随海拔高度变化的趋势。该地区除历史 性残留的OCPs外,存在新的OCPs的输入。

(3)风险评价最终结果发现,水中异艾氏剂残留 对水环境中的鱼类存在较大的生态风险,底泥中 HCHs、DDTs、硫丹 II、七氯、氯丹和异狄氏剂的残留 对底泥生态环境中生物的生存有较大的生态风险,其 中七氯的生态风险最大。由于底泥的 OCPs 残留有可 能会造成水体的二次污染,需要引起更多的重视。

(4)底泥中OCPs残留的生态风险高于水环境中, 且对于OCPs的残留关注点不能仅停留在HCHs和 DDTs上,氯化脂环类需要更多重视。另外,对该地区 稻鱼共作产品的检测工作需要进一步开展。

参考文献:

- Kannan K. Global organochlorine contamination trends: An overview[J]. Ambio, 1994, 23(3):187–191.
- [2] Yu H Y, Li F B, Yu W M, et al. Assessment of organochlorine pesticide contamination in relation to soil properties in the Pearl River Delta, China[J]. *Sci Total Environ*, 2013, 447(1):160–168.
- [3] Omwenga I, Kanja L, Nguta J, et al. Organochlorine pesticide residues

in farmed fish in Machakos and Kiambu Counties, Kenya[J]. *Cogent Environmental Science*, 2016, 2(1):1–9.

- [4] Zhang Y, Qi S, Xing X, et al. Legacies of organochlorine pesticides (OCPs) in soil of China: A Review, and cases in southwest and southeast China[M]//Belkin H E, Lima A. Environmental geochemistry (Second Edition). Elsevier, 2018:543–565.
- [5] Qu C K, Qi S H, Yang D, et al. Risk assessment and influence factors of organochlorine pesticides(OCPs) in agricultural soils of the hill region: A case study from Ningde, southeast China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 149:43–51.
- [6] 戴文婷, 安英莉, 葛冬梅, 等. 微山湖内源有机氯农药残留的生态风 险评估[J]. 水生态学杂志, 2016, 37(5):41-48. DAI Wen-ting, AN Ying-li, GE Dong-mei, et al. Ecological risk assessment of organochlorine pesticide residues in Weishan Lake[J]. Journal of Hydroecology, 2016, 37(5):41-48.
- [7] 丁 洋, 黄焕芳, 李 绘, 等. 广州南沙红树林湿地水体和沉积物中 有机氯农药的残留特征[J]. 环境科学, 2017, 38(4):1431-1441. DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, et al. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Nansha mangrove wetland[J]. Environmental Science, 2017, 38(4):1431-1441.
- [8] Cai M H, Ma Y X, Xie Z Y, et al. Distribution and air-sea exchange of organochlorine pesticides in the north Pacific and the Arctic[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2012, 117(D6):1–9.
- [9] Sun Y, Yuan G L, Li J, et al. High-resolution sedimentary records of some organochlorine pesticides in Yamzho Yumco Lake of the Tibetan Plateau: Concentration and composition[J]. Science of the Total Environment, 2018, 615:469-475.
- [10] Devi N L, Yadav I C, Raha P, et al. Spatial distribution, source apportionment and ecological risk assessment of residual organochlorine pesticides (OCPs) in the Himalayas[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(24):20154–20166.
- [11] Kallenborn R. Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(1):100–107.
- [12] Xing X L, Qi S H, Zhang Y, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils along the eastern slope of the Tibetan Plateau[J]. *Pedosphere*, 2010, 20(5):607–615.
- [13] 朱晓华,杨永亮,路国慧,等.广东省部分高海拔地区表层土壤中 有机氯农药和多氯联苯的高山冷凝结效应[J].环境科学研究, 2012,25(7):778-784.

ZHU Xiao-hua, YANG Yong-liang, LU Guo-hui, et al. Mountain cold-trapping effect of OCPs and PCBs in surface soils of high-altitude areas in Guangdong Province[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(7):778-784.

- [14] Hellström A, Kylin H, Strachan W M J, et al. Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from central and northern Europe[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(1/2):29–48.
- [15] Wania F, Westgate J N. On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24):9092–9098.
- [16] 杨艳红, 郑永华, 胡文达. 云南哈尼梯田养鱼模式和梯田模式效益

比较研究[J]. 中国水产, 2013(4):57-60.

YANG Yan-hong, ZHENG Yong-hua, HU Wen-da. Comparative study on benefits of fish-terrace and rice-terrace in Hani terraced fields of Yunnan Province[J]. *China Fisheries*, 2013(4):57-60.

- [17] Xie J, Hu L, Tang J, et al. Ecological mechanisms underlying the sustainability of the agricultural heritage rice-fish coculture system[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108 (50) : 19851-19852.
- [18] Gai N, Pan J, Tang H, et al. Selected organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere at Ruoergai high altitude prairie in eastern edge of Qinghai-Tibet Plateau and their source identifications[J]. Atmospheric Environment, 2014, 95:89–95.
- [19] 万奎元,杨永亮,薛 源,等.长白山表层土壤中有机氯农药和多 氯联苯的海拔高度分布特征[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2):150-154.
 WAN Kui-yuan, YANG Yong-liang, XUE Yuan, et al. Elevational gradients of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in topsoils from Changbai Mountain[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(2):150-154.
- [20] 李桂香,张国英,浦亚清.食品中有机氯农药残留检测研究进展
 [J].曲靖师范学院学报,2015,34(6):116-119.
 LI Gui-xiang, ZHANG Guo-ying, PU Ya-qing. Progress of determination of organochlorine pesticide residue in foods[J]. Journal of Qujing Normal University, 2015, 34(6):116-119.
- [21] 刘 赟. 三种 QSAR 预测软件在化学品生态分类管理中的应用研 究[D]. 上海:华东理工大学, 2012.

LIU Yun. The research on the application of three kinds of QSAR softwares in the ecological classification of chemicals management[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2012.

- [22] 顾宝根,程 燕,周军英,等.美国农药生态风险评价技术[J].农药 学学报,2009,11(3):283-290.
 GU Bao-gen, CHENG Yan, ZHOU Jun-ying, et al. Review on USA pesticide ecological risk assessment techniques[J]. *Chinese Journal of*
- [23] Bian C, Jiang W, Quan Q, et al. Distributions of suspended sediment concentration in the Yellow Sea and the East China Sea based on field surveys during the four seasons of 2011[J]. *Journal of Marine Systems*, 2013, 121/122(5):24-35.

Pesticide Science, 2009, 11(3):283-290.

- [24] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River estuary, southeast China[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9):1423–1430.
- [25] 王君君.大凌河流域有机氯农药的生态风险评价[D].大连:大连海 事大学, 2017.

WANG Jun-jun. Ecological risk assessment of organochlorine pesticides in Daling River basin[D]. Dalian : Dalian Maritime University, 2017.

- [26] Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau. Technical guidance document on risk assessment. Part II [R]. Italy: European Commission Joint Research Centre, 2003:43–48.
- [27] Song C, Zhang C, Fan L, et al. Occurrence of antibiotics and their impacts to primary productivity in fishponds around Tai Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2016, 161:127–135.

[28] Zheng S, Chen B, Qiu X, et al. Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China[J]. *Chemo-sphere*, 2016, 144:1177-1192.

- [29] 陈慰双. 我国水环境中壬基酚的污染现状及生态风险评估[D]. 青岛:中国海洋大学, 2013. CHEN Wei-shuang. The current pollution status and ecological risk assessment of nonylphenol in domestic water environment[D]. Qingdao:Ocean University of China, 2013.
- [30] Mahmood A, Malik R N, Li J, et al. Levels, distribution pattern and ecological risk assessment of organochlorines pesticides(OCPs) in water and sediments from two tributaries of the Chenab River, Pakistan [J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23(9):1713-1721.
- [31] 笪春年,刘桂建,邓呈逊,等.黄河三角洲地区土壤中有机氯农药的残留特征及风险评价[J].环境化学,2017,36(5):1056-1063.
 DA Chun-nian, LIU Gui-jian, DENG Cheng-xun, et al. Residue characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in soils from the Yellow River Delta[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36 (5):1056-1063.
- [32] 孟佩俊,李淑荣,和彦苓,等.内蒙古农牧业区土壤中有机氯农药的分布特征及健康风险评估[J].农业环境科学学报,2017,36(3): 539-546.

MENG Pei-jun, LI Shu-rong, HE Yan-ling, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil from the major farming and animal husbandry districts in Inner Mongolia[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3): 539–546.

- [33] 李 绘, 祁士华, 金梦云, 等. 福州表层土壤有机氯农药分布特征 与生态风险评价[J]. 安全与环境工程, 2016, 23(4):77-82.
 LI Hui, QI Shi-hua, JIN Meng-yun, et al. Distribution and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Fuzhou City, China[J]. Safety and Environmental Engineering, 2016, 23(4): 77-82.
- [34] Li J, Zhang G, Qi S, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, south China[J]. Science of the Total Environment, 2006, 372 (1):215–224.
- [35]杨瑞强,景传勇,江桂斌.藏东南松针指示大气有机氯农药的传输 与海拔效应[C].拉萨:首届极地及高山地区持久性有毒污染物学 术研讨会,2013.

YANG Rui-qiang, JING Chuan-yong, JIANG Gui-bin. Pine needles in southeast Tibet indicate the transmission of atmospheric organochlorine pesticides and elevation effects[C]. Lasa: The first symposium on persistent toxic pollutants in polar and alpine regions, 2013.

- [36] Li S, Tian Y, Ding Q, et al. The release of persistent organic pollutants from a closed system dicofol production process[J]. *Chemosphere*, 2014, 94(1):164-168.
- [37] Li Y, Niu J, Shen Z, et al. Spatial and seasonal distribution of organochlorine pesticides in the sediments of the Yangtze estuary[J]. *Chemo-sphere*, 2014, 114(22):233-240.
- [38] Daly G L, Lei Y D, Teixeira C, et al. Pesticides in western Canadian mountain air and soil[J]. Environmental Science & Technology, 2007,

41(17):6020-6025.

- [39] Fang Y, Nie Z, Die Q, et al. Spatial distribution, transport dynamics, and health risks of endosulfan at a contaminated site[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216:538–547.
- [40] Jia H, Li Y F, Wang D, et al. Endosulfan in China 1: Gridded usage inventories[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2009, 16(3):295-301.
- [41] Weber J, Halsall C J, Muir D, et al. Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(15):2966–2984.
- [42] 李 尧,左 谦,刘文新,等.河北表层土壤中七氯残留污染现状 及其空间分异特征[J].农业环境科学学报,2007,26(1):230-234.
 LI Yao, ZUO Qian, LIU Wen-xin, et al. Cotamination of heptachlor in surface soil from Hebei[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(1):230-234.
- [43] Martínez-Ibarra A, Morimoto S, Cerbón M, et al. Effects on the reproductive parameters of two generations of *Rattus norvegicus* offspring from dams exposed to heptachlor during gestation and lactation[J]. *Environmental Toxicology*, 2016, 32(3):856-868.
- [44] Manda P, Adepo A J B, Goze N B, et al. Assessment of human and ecosystem contamination by organochlorine pesticides in Cote d'Ivoire
 [J]. Advanced Journal of Toxicology: Current Research, 2017, 1 (2): 94–99.
- [45] Yang Y Y, Liu M X, Yun X Y, et al. Profiles and risk assessment of or-

ganochlorine pesticides in Three Gorges Reservoir, China[J]. Clean-Soil, Air, Water, 2017, 45(2):160-170.

- [46]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.
- [47] 高崇婧,秦铭汐,马万里,等.中国环境介质中艾氏剂、狄氏剂和异 狄氏剂污染现状研究[C].哈尔滨:持久性有机污染物论坛2011暨 第六届持久性有机污染物全国学术研讨会,2011.

GAO Chong-jing, QIN Ming-xi, MA Wan-li, et al. Study on the pollution status of aldrin, dieldrin and endrin in environmental media in China[C]. Harbin: Persistent organic pollutants forum 2011 and 6th national academy of persistent organic pollutants seminar. 2011.

[48] 中华人民共和国环境保护部. 渔业水质标准 GB 11607—1989[S]. 北京:中国标准出版社, 1989.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality standard for fisheries GB 11607—1989[S]. Beijing: China Standards Press, 1989.

[49] 中华人民共和国环境保护部.土壤环境质量标准GB 15618—1995 [S].北京:中国标准出版社, 1995.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Environmental quality standard for soils GB 15618—1995[S]. Beijing:China Standards Press, 1995.