

汕头地区农业生态系统中有机氯农药的研究

黄峰威¹,李 蕾¹,张 星²

(1.荆门市市容环境卫生管理局,湖北 荆门 448000; 2.华南理工大学环境与能源学院,广东 广州 510006)

摘要:有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)是一类由人工合成的杀虫广谱、毒性较低、残效期长的化学杀虫剂。本文以汕头市为研究区域,探讨了土壤 OCPs 的残留现状和特征,并对该区的土壤进行了环境质量评价和初步的生态风险评价。结果表明:(1)汕头地区土壤中 OCPs 的检出率高达 99.13%,OCPs 残留量的平均值是 113.37 ng·g⁻¹,主要的 OCPs 污染物为 DDTs 和硫丹类;南澳县 OCPs 残留量平均值最高(174.68 ng·g⁻¹),其次为龙湖区,濠江区含量平均值最低(69.24 ng·g⁻¹);(2)与国内外一些地区土壤中 OCPs 的残留量对比,本研究区域土壤中的 OCPs 处于中等污染残留水平;与美国马里兰州标准、纽约州可容许的土壤浓度标准和我国的土壤环境质量标准相比较,OCPs 基本没有超标;(3)本研究地区土壤存在较高的生态风险,OCPs 可能对环境造成一定的危害,其中生态风险最高的是 DDTs,BHCs 的生态风险较低。

关键词:有机氯农药;残留特征;环境质量评价;生态风险评价

中图分类号:X592

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2014)03-0246-07

doi: 10.13254/j.jare.2014.0005

Organochlorine Pesticides in Agro-ecosystem in Shantou City, China

HUANG Feng-wei¹, LI Lei¹, ZHANG Xing²

(1.Appearance and Environmental Sanitation Management Bureau of Jingmen City, Jingmen 448000, China; 2.College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Organochlorine pesticides(OCPs) is a kind of synthetic pesticides with broad-spectrum, low toxicity and long residual phase. In this paper, we selected Shantou City as the study area and explored the status and characteristics of residual OCPs in soil. Meanwhile, we also made an assessment about the environmental quality and the preliminary ecological risk of the soil in this city. The results were shown as follows:(1)The detection rate of OCPs was as high as 99.13%, and the average concentration of OCPs was 113.37 ng·g⁻¹. The main OCPs contaminants in soil were DDTs and endosulfan. The levels of average concentrations of OCPs in different places in Shantou were: Nan'ao County (174.68 ng·g⁻¹)>Dragon Lake area>Haojiang area (69.24 ng·g⁻¹). (2)In addition, the average concentration of OCPs in soil in this study area was at the middle level compared with that in domestic and overseas. Compared with some related standards such as Maryland's, the permissible concentration in soil in New York State and the domestic soil environmental quality, the level of the average concentration of OCPs in Shantou was within the limit of the standards.(3)The soil in Shantou City had a high ecological risk. The OCPs in the soil could be harmful to environment. Thereinto, DDTs showed the highest ecological risk and BHCs showed the lowest.

Keywords: organochlorine pesticides(OCPs); status of residues; environmental quality assessment; ecological risk assessment

随着人类科技文明的不断发展与进步,人类面临着越来越多的问题,环境污染是其中一个比较突出的问题。环境污染已对全球构成了严重威胁。在全球性的环境污染中,农药,特别是有机氯农药是一个重要的污染源。在 2001 年通过的《斯德哥尔摩公约》所

列的 12 种持久性有机污染物中,有 9 种是有机氯农药^[1]。我国使用的有机氯农药主要是六六六和滴滴涕,在 20 世纪 70 年代,2 种农药约占了当时全部农药产量的 50%~60%。从 20 世纪 50 年代开始使用至 1983 年禁止生产的 30 年间,我国曾有 11 家滴滴涕生产企业,历史累计产量达 40 多万 t。我国环境中的七氯更多地源于氯丹施用,商品氯丹中通常含有相当的七氯,约 10%,这些七氯通过施用氯丹直接进入土壤,并长期残留,在土壤中的半衰期为 9~10 个月^[2]。虽然七

收稿日期:2014-01-06

作者简介:黄峰威(1987—),男,湖北黄冈人,学士,从事污染控制与防治、城市固体废物处置及资源化利用等方面的研究。

E-mail:huang_fw2009@163.com

氯早已被禁用,但因为其半衰期较长,在环境中仍会残留,通过食物链在生物体中富集,并可能转化为与七氯毒性相仿的环氧七氯,继续造成危害^[3]。

我国在农药生态风险评价的理论与实例研究方面相继开展了一些工作,也取得了一些研究成果,但与国外相比,还存在很大差距,也不能适应新形势下我国农药管理的要求^[4]。主要存在尚未将生态风险评价纳入农药登记管理中、缺乏统一的生态风险评价指南与准则、缺乏实用的生态风险评价模型与技术等问题^[5]。

国内对土壤中 OCPs 的研究基本局限于 DDTs 和 BHCs,对土壤中艾氏剂、狄氏剂、硫丹、七氯等的残留研究不足,且国内缺乏这些 OCPs 的土壤质量标准。而且,对土壤中 OCPs 的研究多为残留量的分析,较少对其作风险评价。本研究通过开展汕头市土壤污染状况探查研究,摸清了汕头市土壤环境质量状况,并提出了行之有效的土壤生态保护与污染控制对策措施,对汕头市的可持续发展与生态安全具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 采样点布设

为能较全面地反映汕头农业生态系统中有有机氯

污染的基本情况,根据汕头市各区域农作物种类、耕作制度以及工业三废的影响程度不同等因素,对汕头地区的7个区域进行采样,共采集到115个表层土壤样品,其中南澳县6个、澄海区30个、龙湖区10个、金平区4个、濠江区5个、潮阳区29个、潮南区31个,各采样点位置见图1。

1.2 样品及其分析方法

1.2.1 目标化合物

EPA 优控的17种有机氯农药,分别是 α -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、 γ -BHC、p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸盐、七氯、七氯环氧化物和甲氧滴滴涕,本论文对这17种有机氯农药也加以研究。

二氯甲烷(Dichloromethane)分析纯,甲醇(Methanol)农残级,正己烷(n-Hexane)农残级。

有机氯农药标准物质: α -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、 γ -BHC、p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸盐、七氯、七氯环氧化物、甲氧滴滴涕共17种化合物组成的混合标样,购自美国 Supelco Co(Cat No. 47913)。

1.2.2 样品处理

每个样点取0~20 cm的耕作层土壤,混均匀后取

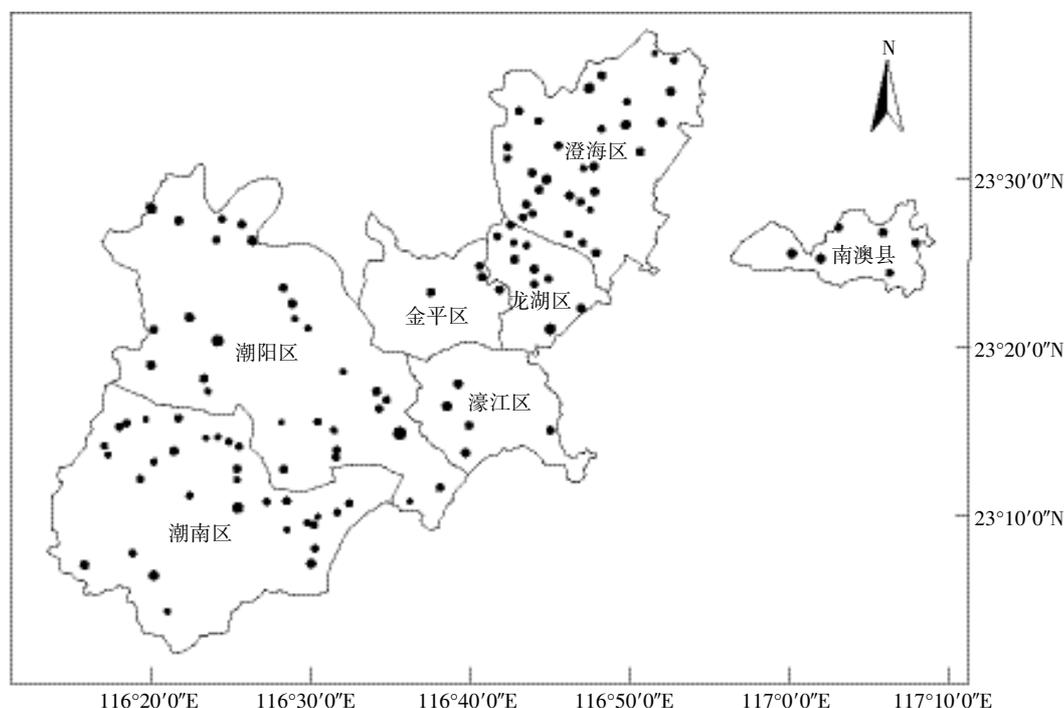


图1 样点位置图

Figure 1 Location of the sampling sites

1 kg, 多余部分四分法弃去。带回实验室冷冻保存, 冷冻样品风干后过筛。取 20 g 样品, 置于索氏提取器中, 加入 100 mL 二氯甲烷, 温水浴中萃取 48 h, 提取液在旋转蒸发器上浓缩至 1 mL 左右, 然后经层析柱分离净化, 用 20 mL 正己烷淋洗后继续浓缩, 用氮气吹至近干, 用正己烷淋洗出芳烃组分并定容至 0.5 mL, 加入内标化合物后进行 GC-MS 分析。

1.2.3 GC-MS 分析

使用安捷伦气相色谱-质谱仪 (Agilent 6890—5975)。进样口温度为 250 °C, 离子源温度 200 °C, 离子化方式为 EI; 电子能量 70 eV, 载气为高纯氮气, 选择无分流进样, 利用有机氯农药混合标样 6 次平行分析的平均保留时间结合 GC/MS 确证进行定性分析。

1.3 质量保证与质量控制

每个采样点做 3 个平行实验, 同时用完全同步骤测试程序空白, 用回收率指示物来监测和评价试验质量。

1.4 质量评价研究方法

环境质量评价是研究人类环境质量的变化规律, 评价人类环境质量水平, 并对环境要素或区域环境状况的优劣进行定量描述, 也是研究改善和提高人类环境质量的方法和途径。包括自然环境质量和社会环境两方面内容。评价方法包括单要素和几个要素联合评价, 其中单指数评价法的定义公式如下:

$$I_i = C_i / C_s$$

式中: C_i 为污染物 i 的实测浓度; C_s 为污染物 i 的标准浓度值。

$I_i < 1$ 表示未超标, $I_i > 1$ 表明已超标。

2 结果与讨论

2.1 OCPs 的总体残留状况

通过对 115 个土壤样本的分析, 得出了土壤中 17 种 OCPs 的残留量, 结果见表 1。结果表明, 所有检测的土壤中除 1 个样品未检出 OCPs 外, 其他样品均

表 1 土壤中 OCPs 的总体残留情况

Table 1 The status of residue of OCPs

OCPs	检出率/%	范围/ ng·g ⁻¹	平均值/ ng·g ⁻¹	占总 OCPs 的 比率/%
ΣBHC	93.04	ND~104.38	15.29	13.49
ΣDDT	86.96	ND~152.75	26.89	23.72
艾氏剂类	89.57	ND~129.84	16.56	14.60
七氯类	78.26	ND~108.39	5.20	4.49
硫丹类	93.91	ND~235.11	33.62	29.65
甲氧滴滴涕	84.35	ND~101.64	15.82	13.96
总 OCPs	99.13	ND~650.06	113.37	100

注: ΣBHC 为 α-BHC、β-BHC、γ-BHC 和 δ-BHC 的总和; ΣDDT 为 p,p'-DDT、p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 的总和; 艾氏剂类为艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和异狄氏剂醛的总和; 七氯类为七氯和七氯环氧化物的总和; 硫丹类为 α-硫丹、β-硫丹和硫丹硫酸盐的总和。ND 为未检出, 下同。

含有不同成分的 OCPs 残留, 检出率高达 99.13%。其中硫丹类和 ΣBHC 的检出率最高, 分别为 93.91% 和 93.04%, 而七氯类的检出率最低, 为 78.26%。研究区域中 OCPs 残留量的范围是 ND~650.06 ng·g⁻¹, 平均值是 113.37 ng·g⁻¹, 主要的 OCPs 污染物为 ΣDDT 和硫丹类, 分别占总 OCPs 的比率为 23.72% 和 29.65%, 可以看出主要污染种类也没有占绝对的份额。除了七氯类的残留量较小外, 其他各种类 OCPs 的残留量相差不多。

2.2 各类 OCPs 的残留特征

2.2.1 DDTs 的残留特征

在本次采集表层土壤样品中有机氯农药 DDTs 残留的组成为: p,p'-DDT、p,p'-DDE 和 p,p'-DDD, 具体的残留特征见表 2。1980 年全国农田耕层土壤 DDTs 残留总量均值为 0.419 mg·kg⁻¹; 1985 年全国农田耕层土壤 DDTs 总体残留水平降至 0.222~0.273 mg·kg⁻¹。本文研究的地区土壤中 DDTs 的总量平均值为 26.89 ng·g⁻¹, 比 1980 年和 1985 年的残留水平分别降低了 93.6% 和 89.1%。由此可见, 试区农田土

表 2 DDTs 的残留特征

Table 2 The characters of residue of DDTs

DDTs 种类	检出率/%	最小值/ng·g ⁻¹	最大值/ng·g ⁻¹	平均值/ng·g ⁻¹	原药组成/%	百分残留量/%
p,p'-DDT	45.22	ND	103.52	7.93	77.1	29.5
p,p'-DDE	54.78	ND	131.14	12.08	4.0	44.9
p,p'-DDD	74.78	ND	132.37	6.88	<5	25.6
(DDE+DDD)/DDT	—	0	260.75	17.71	—	—
p,p'-DDD/p,p'-DDE	—	0	10.75	1.88	—	—

注: 百分残留量为: $R_i = C_i / \sum C_{DDTs} \times 100\%$; 式中 R_i 为各组分的百分残留量, C_i 为残留量。

壤中 DDTs 残留量有较大的下降,这与 1983 年停止使用 DDT 和 DDT 在土壤中的部分降解有一定的关系。

2.2.2 BHCs 的残留特征

具体的残留特征见表 3。1980 年全国农田耕层土壤 BHCs 残留总量均值为 $0.742 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;1985 年全国农田耕层土壤 BHCs 总体残留水平降至 $0.181 \sim 0.254 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [7]。本文研究的地区土壤中 BHCs 的总量为 $15.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,比 1980 年和 1985 年的残留水平分别降低了 97.9%和 93.0%,可见试区农田土壤中 BHCs 残留量有较大的下降,在所测土壤样品中,BHC 异构体的平均含量为: $\beta\text{-BHC} > \alpha\text{-BHC} > \delta\text{-BHC} > \gamma\text{-BHC}$,可见 $\gamma\text{-BHC}$ 在所有样品中没有占据主导地位,说明土壤中没有新的 BHC 输入。

2.2.3 硫丹类的残留特征

从表 1 可知,硫丹类在 17 种 OCPs 中检出率最高,为 93.91%,占总 OCPs 的 29.65%,是研究区域主要的 OCPs 污染物。从表 4 可知, α -硫丹的检出率最低,但残留量最高,残留量最低的是 β -硫丹。在环境中,由于光降解和生物作用,可使得硫丹转化为硫丹硫酸盐^[8]。此外, β -硫丹可逐渐转化为 α -硫丹^[9]。因为转化作用, α -硫丹和 β -硫丹的百分残留量都下降,而硫丹硫酸盐的百分残留量则从 0 上升到 22.96%。另外, β -硫丹的原药组成比例较低,不仅可以转化为硫丹硫酸盐,还可以转化为 α -硫丹,因此其残留量最低是合情合理的。

(α -硫丹+ β -硫丹)/硫丹硫酸盐的比值大于 1,说明近期硫丹的使用输入占主要部分。本研究中,该比

值的范围是 $0 \sim 75.54 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $8.38 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,表明该地区近期有硫丹的使用输入。

2.2.4 其他各种 OCPs 的残留特征

本研究中剩下的 7 种 OCPs,除了甲氧滴滴涕残留量较高外,其他 6 种 OCPs 的残留量都不大,故汇总于表 5,并作简要的分析。在本研究中,艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和异狄氏剂醛的检出率和残留量都不高,都不是主要的 OCPs 污染物。狄氏剂能在环境中持续存在,而艾氏剂会较快地转化为毒性更高更持久的狄氏剂,用作杀虫剂的艾氏剂是环境中狄氏剂(高达 97%)的主要来源。另外,艾氏剂与狄氏剂的残留量都较低、且艾氏剂残留量低于狄氏剂,符合这 2 种物质在中国没有大量生产和使用过的事实^[10],也符合它们之间的转化规律。

七氯的残留量在研究的 17 种 OCPs 中是最低的,平均值只有 $1.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;七氯环氧化物的残留量

表 5 其他各种 OCPs 的残留特征
Table 5 The characters of residue of other OCPs

OCPs	检出率/%	范围/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	平均值/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	占总 OCPs 的 比率/%
艾氏剂	59.13	ND~26.10	2.28	2.01
狄氏剂	36.52	ND~49.65	4.92	4.34
异狄氏剂	60.87	ND~61.43	4.96	4.37
异狄氏剂醛	69.57	ND~61.75	4.40	3.88
甲氧滴滴涕	84.35	ND~110.64	15.82	13.96
七氯	69.57	ND~11.96	1.80	1.58
七氯环氧化物	68.70	ND~99.10	3.40	3.00

表 3 BHCs 的残留特征

Table 3 The characters of residue of BHCs

BHCs 种类	检出率/%	最小值/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	最大值/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	平均值/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	原药组成/%	百分残留量/%
α -BHC	89.57	ND	34.65	3.29	55~80	21.5
β -BHC	62.61	ND	88.01	7.98	5~14	52.2
γ -BHC	53.04	ND	20.50	1.81	12~14	11.8
δ -BHC	53.04	ND	47.34	2.21	2~10	14.5
α -BHC/ γ -BHC	—	0	42.81	4.70	4~7	—

注:百分残留量为: $R_i = C_i / \sum C_{\text{BHC}} \times 100\%$;式中 R_i 为各组分的百分残留量, C_i 为残留量。

表 4 硫丹类的残留特征

Table 4 The characters of residue of endosulfan

硫丹种类	检出率/%	范围/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	平均值/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	原药组成/%	百分残留量/%
α -硫丹	74.78	ND~186.00	20.09	70	59.76
β -硫丹	86.96	ND~49.77	5.81	30	17.28
硫丹硫酸盐	84.35	ND~69.71	7.72	—	22.96
(α -硫丹+ β -硫丹)/硫丹硫酸盐	—	0~75.54	8.38	—	—

也不高,平均值为 $3.40 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,但是其最大值甚至达到了 $99.10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,这对平均残留量的计算影响较大^[11]。七氯是工业氯丹的组分之一($\leq 10\%$),而工业七氯中又含有少量的顺式氯丹和反式氯丹。在厌氧和好氧条件下七氯都可被氧化成七氯环氧化物^[12],所以土壤中七氯环氧化物的存在很有可能来源于七氯的氧化和降解,但是不能判定这些污染是来源于氯丹还是七氯的使用,这需要进一步的调查和研究。当然,也不排除土壤中七氯类的少量残留来自于大气的长距离迁移和大气沉降^[13]。

2.3 汕头市土壤 OCPs 的评价

2.3.1 汕头市土壤 OCPs 的环境质量评价

应用美国马里兰州和纽约州的标准、荷兰的标准和我国相应标准评价结果见表 6。由表 6 可知:(1)该区土壤 DDTs 和 BHC 的总量均没有超过我国土壤环境质量一级标准的限值,即未超过为保护区域自然生态。维持自然背景的土壤环境质量的限制值,达标率为 100%;(2) OCPs 的残留量均远远低于美国马里兰州各 OCPs 的标准值,其 I_i 值均远远少于 1,各样品的达标率均达到了 100%,由此可见该区土壤是清洁的;(3)纽约州可容许的土壤浓度标准,可见 α -BHC、 β -

BHC、 γ -BHC、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、七氯环氧化物和 α -硫丹共 8 种 OCPs 的 I_i 值都大于 1,即为超标。狄氏剂和异狄氏剂的 I_i 值达到了 4.9 以上,虽然其含量不高,但鉴于其毒性大,应该值得关注;七氯环氧化物的 I_i 值更是达到了 17,达标率只有 34.78%;(4)运用纽约州推荐的土壤清洁目标值,17 种 OCPs 都达到了该标准, I_i 值均少于 1,说明土壤是清洁的。

2.3.2 汕头市土壤 OCPs 的生态风险评价

应用 Long E R 等^[14]提出的北美海岸和河口沉积物化学品风险评价标准,对汕头市表层土壤中的 OCPs 进行风险程度评价,见表 7,即 ERL 值(Effects Rang-Low,生物效应几率 $<10\%$)和 ERM 值(Effect Rang-Mediam,生物效应几率 $>50\%$)。评价结果表明,OCPs 的含量小于 ERL 值的土壤样品没有占到大部分,甚至有部分样品的 OCPs 含量大于 ERM 值。总的来说,该地区土壤存在较高的生态风险,OCPs 可能对环境造成一定的危害。其中生态风险最高的是 DDTs,有 49.6%的土壤样品的 DDTs 含量介于 ERL 和 ERM 值之间,有 22.6%的土壤样品的 DDTs 含量大于 ERM 值。

DDT、林丹等能通过食物链传递广泛分布于环境的各种生物体内,包括人体。据报道,20 世纪 80 年代

表 6 汕头市土壤 OCPs 的环境质量评价

Table 6 Environmental quality assessment of OCPs in Shantou City

OCPs	平均值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	美国马 里兰州/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	比值	达标率/ %	纽约州 (1) / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	比值	达标率/ %	纽约州 (2) / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	比值	达标率/ %	我国标准/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	比值	达标率/%
α -BHC	3.29	910	0.003 6	100	2	1.646	51.30	110	0.029 9	100	总 BHC		100(一级)
β -BHC	7.98	3 200	0.002 5	100	2	3.989	50.43	200	0.039 9	100	50(一级)	0.306	
γ -BHC	1.81	4 400	0.000 4	100	0.6	3.019	53.04	60	0.030 2	100	500(二级)	0.031	
δ -BHC	2.21	4 400	0.000 5	100	3	0.737	85.22	300	0.007 4	100	1 000(三级)	0.015	
p,p'-DDT	7.93	1 700	0.004 7	100	25	0.317	89.57	2 100	0.003 8	100	50(一级)	0.538	100(一级)
p,p'-DDE	12.08	1 700	0.007 1	100	44	0.275	88.70	2 100	0.005 8	100	500(二级)	0.054	
p,p'-DDD	6.88	2 400	0.002 9	100	77	0.089	99.13	2 900	0.002 4	100	1 000(三级)	0.027	
艾氏剂	2.28	340	0.006 7	100	5	0.456	86.96	41	0.055 6	100	—	—	
狄氏剂	4.92	360	0.013 7	100	1	4.92	65.22	44	0.111 8	97.39	—	—	
异狄氏剂	4.96	61 000	8.13E-05	100	1	4.96	44.35	100	0.049 6	100	—	—	
异狄氏剂醛	4.4	61 000	7.21E-05	100	—	—	—	—	—	—	—	—	
七氯	1.8	1 300	0.001 4	100	1	1.8	47.83	100	0.018	100	—	—	
七氯环氧化物	3.4	630	0.005 4	100	0.2	17	34.78	20	0.17	98.26	—	—	
α -硫丹	20.09	1 200 000	1.67E-05	100	9	2.232	59.13	900	0.022 3	100	—	—	
β -硫丹	5.81	1 200 000	4.84E-06	100	9	0.646	77.39	900	0.006 5	100	—	—	
硫丹硫酸盐	7.72	1 200 000	6.43E-06	100	10	0.772	80.87	1 000	0.007 7	100	—	—	
甲氧滴滴涕	15.82	1 000 000	0.000 015 82	100	9 000	0.001 8	100	—	—	—	—	—	

注:美国马里兰州标准为该地区非居住区土壤清洁标准;纽约州(1)表示纽约州可容许的土壤浓度标准;纽约州(2)表示纽约州推荐的土壤清洁目标值;我国标准指《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)。各标准资料来自参考文献[15]。

表7 汕头市表层土壤中有机氯农药的生态风险评价

Table 7 Ecological risk assessment of OCPs in surface soil in Shantou City

化合物	ERL	ERM	表层土壤中 OCPs 的含量/ng·g ⁻¹	<ERL/%	ERL~ERM/%	>ERM/%
p,p'-DDE	2.2	27	ND~131.14(12.08)	60.0	27.8	12.2
p,p'-DDD	2	20	ND~132.37(6.88)	42.6	49.6	7.8
p,p'-DDT	1	7	ND~103.52(7.93)	58.3	22.6	19.1
DDTs	3	46.1	ND~152.75(26.89)	27.8	49.6	22.6
狄氏剂	0.02	8	ND~49.65(4.92)	63.5	22.6	13.9
异狄氏剂	0.02	45	ND~61.43(4.96)	39.1	59.1	1.7

注:括号内数值为表层土壤中 OCPs 含量的平均值。

印度环境中的 DDT 的浓度分布为沉积物(0.1 mg·kg⁻¹)、土壤(0.3 mg·kg⁻¹)、蚯蚓(4.0 mg·kg⁻¹)、鲟鱼(0.3 mg·kg⁻¹)、梭子鱼(3.0 mg·kg⁻¹)、银鸲鲳(67 mg·kg⁻¹)、苍鹭(20 mg·kg⁻¹)、乌鸦(51 mg·kg⁻¹)、秃鹰(95 mg·kg⁻¹)，呈现出明显的食物链放大效应^[16]。Jongbloed R H^[17]、邱黎敏等^[18]利用简单的食物链，计算出对于鸟类消费者的土壤 DDT 最大允许浓度为 11 μg·kg⁻¹，对于哺乳动物为 190 μg·kg⁻¹，对土壤生物体为 10 μg·kg⁻¹。汕头市所有的土壤样品中，有 49.6% 的样品中 DDT 的残留量大于 10 μg·kg⁻¹，而大于 11 μg·kg⁻¹ 的占 47.8%，所有样品的平均值为 26.89 μg·kg⁻¹，最大值为 152.75 μg·kg⁻¹，远大于 DDT 对鸟类和土壤生物体的最大允许浓度。因此，汕头市土壤中的 DDT 具有一定的生态风险。这与上述运用 Long E R 模型所得出的结论一致。

Arantzazu Urzelaia^[19]以污染物对土壤无脊椎动物的毒性影响为基准，计算得出，对于标准土壤(28%粘土，4%有机质)的生态系统，α-BHC、β-BHC、γ-BHC 能引起土壤中 50%物种的风险浓度分别为 0.1、0.04 mg·kg⁻¹ 和 10 mg·kg⁻¹，γ-BHC 的 10%物种风险浓度为 0.08 mg·kg⁻¹。与上述各值比较，除了有 3 个土壤样品的 β-BHC 残留量大于其对应的风险浓度外，其他样品 OCPs 都低于对应的风险浓度，说明汕头市土壤中 BHCs 的生态风险较低。

3 结论

通过对该区土壤样品的残留状况及环境质量状况分析，主要研究结论如下：

(1) 该区样品检出率高达 99.13%，OCPs 残留量的平均值是 113.37 ng·g⁻¹，主要的 OCPs 污染物为 DDTs 和硫丹类。

(2) DDE 的残留量高于 DDD 的残留量，是 DDTs 中主要的污染种类。BHC 异构体的平均含量为：β-

BHC>α-BHC>δ-BHC>γ-BHC，γ-BHC 在所有样品中没有占据主导地位，土壤中没有新的 BHC 输入。

(3) 该地区近期有硫丹的使用输入。

(4) 运用不同的评价标准，所得结果不同。与美国马里兰州标准、纽约州推荐的土壤清洁目标值和我国的土壤环境质量标准相比较，OCPs 基本没有超标，土壤可视为清洁的；但与纽约州可容许的土壤浓度标准比较，除甲氧滴滴涕百分之百超标外，其他的 OCPs 均有不同程度的超标。

(5) 该区土壤存在较高的生态风险，OCPs 可能对环境造成一定的危害，其中生态风险最高的是 DDTs，BHCs 的生态风险较低。

参考文献：

- [1] 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. Organochlorine pesticide residues in soil and its distribution in Nanjing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 25(4):470-474. (in Chinese)
- [2] 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[J].生态环境,2006,15(2):323-326.
GUAN Hui, YANG Guo-yi, LI Pi-xue, et al. The exploratory study of organochlorine pesticide contamination in typical area of Leizhou Peninsula[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(2):323-326. (in Chinese)
- [3] 沈平.《斯德哥尔摩公约》与持久性有机污染物(POPs)[J].化学教育,2005(6):6-10.
SHEN Ping. Stockholm convention and persistent organic pollutants (POPs)[J]. *Chemical Education*, 2005(6):6-10. (in Chinese)
- [4] Ozcan S, Tor A, Aydin M E. Application of miniaturized ultrasonic extraction to the analysis of organochlorine pesticides in soil[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 640(1-2):52-57.
- [5] British Crop Protection Council. Pesticide manual: basic information on the chemicals used as active components of pesticides (Thirteenth Edition)[R]. London: The British Crop Protection Council, 2003.
- [6] Xue N D, Li F S, Hou H, et al. Occurrence of endocrine disrupting pesticide residues in wet land sediments from Beijing, China[J]. *Environment*

- Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(5):1055-1062.
- [7] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Transport and fate of organochlorine pesticides in the River Wuchuan, Southeast China[J]. *Journal of Environment Monitoring*, 2002, 4: 431- 441.
- [8] Flores B, Cam arena C, Ren J H, et al. Assessment of organochlorine pesticide levels in Manadas Creek, an urban tributary of the rio grande in Laredo, Texas[J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 2009, 57(1) : 11-20.
- [9] Concha G E, Fernandez G V, Grueiro N G, et al. Development of an environmental friendly method for the analysis of organochlorine pesticides in sediments[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(7):698-705.
- [10] Krauss M, Wilcke W. Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 19(2):30-34.
- [11] Roussel O, Cavelier A, Van der Werf HMG. Adaptation and use of a fuzzy expert system to assess the environmental effect of pesticides applied to field crops[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2000, 80: 143-158.
- [12] Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou China[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(1):879-890.
- [13] Aigner E J, Leone A D, Falconer R L. Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soils from the U.S.Corn Belt[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(9):1162-1168.
- [14] Long E R, Field L J, Macdonald D. Predicting toxicity marine sediments with numerical sediment quality guidelines[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(4):714-727.
- [15] 孙铁珩,李培军,周启星. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [16] Capdeville M J, Budzinski H. Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groundwaters[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(4):586-606.
- [17] Jongbloed R H, Traas T P, Lutik R. A probabilistic model for deriving soil quality criteria based on secondary poisoning of top predators II. calculations for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and cadmium [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1996, 34:279- 306.
- [18] 邱黎敏,张建英,骆永明. 浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(6) :1161-1165.
 QIU Li-min, ZHANG Jian-ying, LUO Yong-ming. Residues of HCH and DDT in agricultural soils of north of Zhejiang and its risk evaluation[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2005, 24(6): 1161-1165. (in Chinese)
- [19] Arantzazu Urzelaia, Milagros Vegab, Eduardo Angulo. Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 247:279- 284.