

文章编号:1009-2722(2012)11-0043-04

黄河三角洲表层土壤有机氯农药分布及生态风险评价

袁红明,叶思源,赵广明

(国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室,青岛 266071;青岛海洋地质研究所,青岛 266071)

摘要:利用 GC-MS 测定 37 个黄河三角洲表层土壤样品中的有机氯农药含量,揭示其中的有机氯农药残留特征,结果表明,HCHs 的含量为 0.04~1.19 ng/g,均值为 0.47 ng/g,DDTs 的含量为 0.05~6 ng/g,均值为 0.85 ng/g。多数站位 β -HCH、DDE 百分含量较高,表明可能来自土壤中农药残留,仅 2 个站位 DDT/(DDE+DDD) >1 ,可能有新的农药输入。生态风险评价结果表明,该区有机氯污染的生态风险较低。

关键词:有机氯农药;表层土壤;风险评价;黄河三角洲

中图分类号:P736.21;X131.2 文献标识码:A

有机氯农药因为杀虫效力强,曾经被广泛而大量使用。但是,因为其化学性能稳定,半衰期大概为 2~20 年左右^[1],残留时间长,易导致土壤、水、甚至食物污染,对人类及生态环境具有潜在的危害。我国于 1983 年全面禁用六六六(HCHs)、滴滴涕(DDT)等有机氯农药。本研究以山东省东营市黄河三角洲为例,通过对表层土壤中的有机氯农药进行提取分析,了解目前农业生产状况下的农药污染来源,结合有机碳数据资料,探讨影响黄河三角洲表层土壤中污染物分布的主要因素。

1 研究区概况

黄河三角洲定义为以垦利县宁海为轴点,北

起套尔河口、南至淄脉河口,向东撒开的扇状地形,海拔高程低于 15 m,是中国最年轻的陆地。由于这里土地广阔、资源丰富、区位优势,已成为国家重点农业开发区,是全国八大农业开发区和五大商品粮基地之一。黄河三角洲的资源开发与环境保护已被第一批列入“中国 21 世纪议程优先项目计划”,山东省也把黄河三角洲的综合开发列为跨世纪的战略工程之一^[2]。表层土壤污染程度尤其是有机氯农药残留对后续的农业开发利用至关重要,因此,研究黄河三角洲地区表层土壤中污染物的分布状况及对其进行生态风险评价可以为区域土壤调查与管理提供重要的基础性资料。

2 材料与方法

2.1 样品采集

在黄河三角洲研究区共选取了 37 个有机氯分析站位(图 1),其中 11 个站位分布在国家级自然保护区大汶流草场里的黄河现行河道两侧;其余 26 个站位主要分布在沾利河以东、黄河现行流路以南的西宋乡和建林乡、黄河刁口故道和神仙

收稿日期:2012-10-10

基金项目:滨海湿地生态系统固碳能力探测与评价(2011111023);沿海滩涂资源综合调查关键技术(2012BAC07B01);辽河三角洲海岸带综合地质调查与监测(GZH201200503)

作者简介:袁红明(1973—),男,在读博士,助理研究员,主要从事有机地球化学与沉积学、古海洋学方面的研究工作。E-mail: hongming.yuan@hotmail.com

沟河流域。样品采集时间为2007年5月和2008年5月,用木铲采集表层0~20 cm土壤,放入清洁的聚乙烯袋中,带回实验室,放入-20℃冰箱中保存。

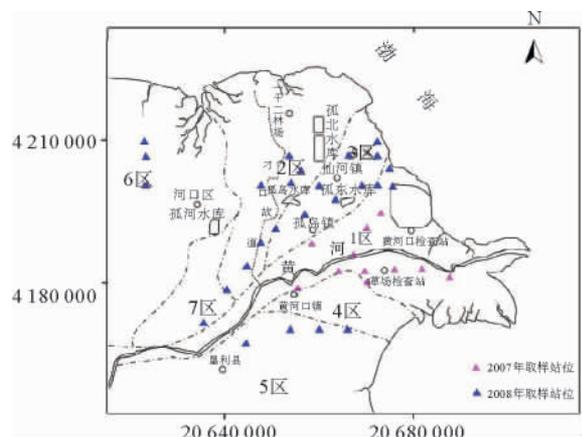


图1 有机氯样品取样分布示意图

Fig.1 Map of sampling sites

2.2 样品的处理与测试

样品低温风干后研磨,称取10 g左右样品加5 g无水硫酸钠(Na_2SO_4),加入回收率指示物2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB209),用二氯甲烷(CH_2Cl_2)索氏法提取24 h,并加铜片脱硫。提取液经旋转蒸发浓缩,并用正己烷(C_6H_{14})取代。过100目(孔径150 μm)硅胶和200目(孔径300 μm)氧化铝(Al_2O_3)(V(硅胶):V(Al_2O_3)=2:1)层析柱,用70 mL混合液(V(CH_2Cl_2):V(C_6H_{14})=2:3)分3次淋洗。收集洗脱液,氮气吹缩至0.2 mL,加入内标指示物PCNB后进行GC/ECD分析,方法参见文献[3]。

测定的8种OCPs为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT。检测器为HP6890-GC/ECD;色谱柱为HP-5毛细管柱(30.0 m \times 320 μm \times 0.25 μm);高纯 N_2 ,流速为2.1 mL/min。进样口温度290℃,不分流进样。初始温度100℃,保持1 min后以4℃/min升温至200℃,再以2℃/min升温至230℃,后以8℃/min升温至280℃,保持15 min。检测器温度300℃,进样量

2 μL 。QA/QC监控包括方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样和样品平行样等,并用指示物监测样品的制备和基质的影响。测定所用试剂均购自美国,定量分析使用内标法和六点校正曲线法。方法检出限为0.005~0.02 ng/g。指示物TCmX和PCB209的回收率为58%~112%,所得数据均经回收率校正。

3 结果与讨论

3.1 有机氯农药的含量与分布

黄河三角洲表层土壤样品中有机氯农药含量分布见表1。

表1 黄河三角洲表层土壤样品中有机氯农药含量分布

Table 1 Concentration of OCPs in surface soil of Yellow River Delta / (ng/g)

化合物	最大值	最小值	均值	标准偏差
α -HCH	0.19	ND	0.1	0.06
γ -HCH	0.15	ND	0.07	0.04
β -HCH	0.71	ND	0.22	0.16
δ -HCH	0.42	ND	0.15	0.11
HCHs	1.19	0.04	0.47	0.24
p,p'-DDE	3.78	0.03	0.61	0.68
o,p'-DDT	0.24	ND	0.14	0.06
p,p'-DDD	1.52	ND	0.32	0.27
p,p'-DDT	0.85	ND	0.26	0.2
DDTs	6	0.05	0.85	1

注:ND为低于检出限

HCHs各异构体在大部分的表层样品中均有不同程度的检出。HCHs残留水平介于0.04~1.19 ng/g之间,数据离散程度较小,平均含量为0.47 ng/g,除了1个站点DY3-125为1.19 ng/g外,其余站点的含量均低于1 ng/g,其残留水平显著低于国内其他地区^[4,5]。 β -HCH为主要HCHs污染物,其含量占HCHs总量的46%左右,这是因为 β -HCH水溶性和挥发性较低,稳定性较高,难以生物降解,为4种异构体中最稳定的一种。 α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH分别占总HCH

残留量的 20.3%、16.3%和 32.8%。所有测定土壤中 β -HCH $>$ δ -HCH $>$ α -HCH $>$ γ -HCH。

DDTs 在大部分的表层样品中均有不同程度的检出。含量范围为 0.05~6.0 ng/g 之间,平均含量为 0.85 ng/g(表 1),75.7%的样品含量都 $<$ 1 ng/g,18.9%样品含量介于 1~2 ng/g 之间,只有 DYB3-160 和 DY2-10 站位含量 $>$ 2 ng/g,与国内其他地区相比其残留水平较低。 p,p' -DDE、 p,p' -DDD 为 DDTs 在土壤中的 2 种主要存在形式,占 DDTs 总含量的 71.98%,DDE、DDD 分别占 DDTs 总含量的 39.66%和 32.32%,表明土壤中的 DDTs 残留主要来源于过去的 DDT,输入经过多年的土壤微生物作用,大部分已经降解转化为 DDE 或者 DDD;而 p,p' -DDT 占 23.3%,表明可能有新的 DDTs 输入。

在厌氧条件下,土壤中的微生物可将 DDT 降解为 DDD,而在好氧条件下则转化为 DDE。因此,DDT/(DDE+DDD)可作为判断是否有新 DDTs 农药输入的指标,如有新的 DDTs 农药输入一般比值 $>$ 1^[6]。在本研究中 DDT/(DDE+DDD)值在 0~1.89 之间,大多数站位的比值皆 $<$ 1,表明总体上没有新的 DDTs 农药输入,只有 2 个站位 DY3-125、136 的比值 $>$ 1。表明研究区土壤中 DDTs 主要是过去输入环境的 DDT 残留物,仅有少数区域有新的 DDTs 农药输入,新输入 DDT 的来源很可能是一种名为“三氯杀螨醇”的农药,该地区广泛使用它来防治棉花、果树和花卉上的棉铃虫,DDT 正是工业上合成三氯杀螨醇的一种原料,常常作为杂质出现在三氯杀螨醇产品中。

本研究区土壤中 DDTs 各异构体的浓度为 DDE $>$ DDT $>$ DDD。DDTs 在土壤中的残留水平略大于 HCHs。

对比总有机氯农药的污染分布(图 2),可知:有机氯农药含量介于 0.18~6.55 ng/g,平均值 1.45 ng/g,总体污染水平不高;多数站位含量较低,只有南部湿地黄河现行流路区域的个别站位有机氯农药相对较高,呈点源污染。

与国内天津、苏南、宁波市、沈阳市等地比较(表 2)^[7,8],本研究区表层土壤中 HCHs、DDTs 残留量很低;与国外部分国家相比,研究区表层土壤中 HCHs、DDTs 残留也处于较低水平。

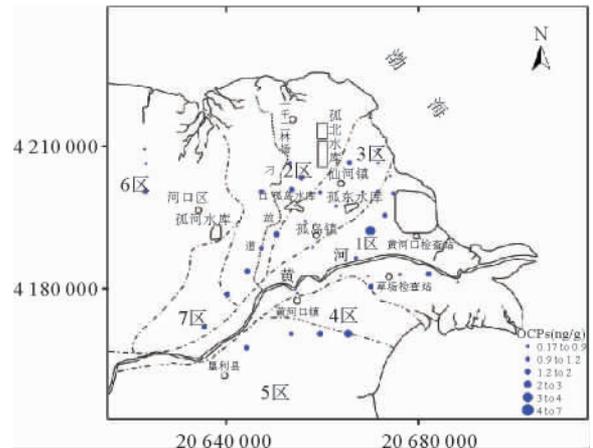


图 2 有机氯农药污染分布

Fig. 2 Distribution map of OCPs

表 2 国内外各地区土壤中 HCHs、DDTs 的含量对比

Table 2 HCHs, DDTs distribution in different areas of the world

土壤来源	采样时间	HCHs/(μ g/kg)	DDTs/(μ g/kg)
天津地区	2001	1.3~1 094.6	0.071~972.24
苏南某市	2002	4.5~22.8	17~1 115.4
宁波	1993—1994	1.3~14.5	18~524.2
沈阳市	1992	97~367	8.0~252
福建	1992	0~80.7	0~385.7
广州农业土壤	2002—2005	ND~104.38	ND~157.75
印度		8.0~38.5	ND~4.0
埃及	1995—1996	14.5	ND
哥伦比亚	1995	150	3119
澳大利亚		1.526	0.139
土耳其	1991—1993	0.749	8.577
本研究区	2007/2008	0.04~1.19	0.02~6.0

注:ND为未检出

3.2 有机氯农药的生态风险评价

采用 Long 等^[9]提出的环境质量标准风险价值对黄河三角洲表层土壤进行生态风险评价(表 3)。其中 ERL 表示低毒性效应值,当土壤中有有机氯农药小于 ERL,则生态风险 $<$ 10%;ERM 表示毒性效应中值,当土壤中有有机氯农药大于 ERM,则生态风险 $>$ 75%。由表可知,仅有 1 个站位 DDE 大于 ERL 值,3 个站位 DDTs 大于 ERL 值,表明该研究区有机氯农药的生态风险较小,但对个别点源污染要适当引起重视。

表3 黄河三角洲表层沉积物中有机氯
农药生态风险评价

Table 3 Ecological risk assessment for OCPs in the
surface soils of Yellow River Delta

项目	ERL	ERM	>ERL	>ERM
DDE	2.2	27	1	0
DDD	2	20	0	0
DDT	1	7	0	0
DDTs	1.58	46.1	3	0
γ -HCH*	0.32	0.99	0	0

* 加拿大环境委员会制定了沉积物环境质量标准^[10]

3 结论

黄河三角洲表层土壤中有机氯农药污染多为农药残留污染,总体污染水平不高,仅个别站点可能存在新农药三氯杀螨醇的使用而造成 DDT 的输入,生态风险评价结果表明该区为较低生态风险。

参考文献:

[1] Cortes D R, Basu I, Sweet C W, et al. Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the great lakes [J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32 (13):1 920-1 927.

[2] 许学工. 黄河三角洲的适用生态农业模式及农业地域结构探讨[J]. 地理科学, 2000, 20(1): 27-32.

[3] 王伟, 祁士华, 龚香宜, 等. 泉州湾沉积物中有机氯农药含量及风险评估[J]. 环境科学研究, 2006, 19(4): 14-18.

[4] 龚钟明, 曹军, 李本纲, 等. 天津地区土壤中六六六(HCHs)的残留及分布特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(3): 311-314.

[5] 赵玲, 马永军. 有机氯农药在农业环境中残留现状分析[J]. 农业环境与发展, 2001, 67(1): 37-39.

[6] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1992, 48: 264-295.

[7] 张天彬, 饶勇, 万洪富, 等. 东莞市土壤中有机氯农药的含量及其组成[J]. 中国环境科学, 2005, 25(增刊): 89-93.

[8] 杨国义, 万开, 张天彬, 等. 广东省典型区域农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留及其分布特征[J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 113-117.

[9] Long E, Macdonald D, Smith S, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.

[10] Canadian Council of Ministers of the Environment. (CCME). Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of Aquatic Life, Environment Canada[R]. Ottawa, Canada, 2002.

DISTRIBUTION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN SURFACE SOIL OF THE YELLOW RIVER DELTA AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT

YUAN Hongming, YE Siyuan, ZHAO Guangming

(Key laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology,

Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;

Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: Thirty-seven surface soil samples collected from the Yellow River Delta were analyzed for organochlorine pesticides (OCPs) residues. Data show that the contents of OCPs in the soil vary between 0.04~1.19ng/g (with a mean of 0.47ng/g) for HCHs, but 0.05~6ng/g (with a mean of 0.85ng/g) for DDTs. High percentage of β -HCH, DDE in most sites indicates that they were from the pesticides residues in the soil. The ecological risk assessment suggests that the OCPs in the surface soil of this area remain at a low level and bear no environmental risk to human society.

Key word: OCPs; surface soil; risk assessment; Yellow River Delta