

· 解析评价 ·

镇江地区土壤中有机氯农药残留状况研究

王琳¹, 董铮¹, 黄卫², 曹旭静¹

(1. 镇江市环境监测中心站, 江苏 镇江 212004; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:2006年11月采集了镇江地区69个土壤表层样品,利用ASE萃取后使用GC(ECD)法测定样品中的BHC和滴滴涕的含量。结果表明,镇江地区土壤中的BHC的检出率不高,但是滴滴涕的检出率比较高;冲积平原的检出率高于林地和滩涂;蔬菜和水稻种植区域的污染比草地、灌木丛和林地严重。

关键词:土壤;有机氯农药;GC(ECD)

中图分类号:X53

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2009)02-0041-03

Status - Quo of Organochlorine Pesticide Residue in Soils in Zhenjiang

WANG Lin¹, DONG Zheng¹, HUANG Wei², CAO Xu-jing¹

(1. Zhenjiang Environmental Monitoring Central Station, Zhenjiang, Jiangsu 212004, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: Sixty nine surface soil samples were taken in Zhenjiang Nov. 2006 and then were tested for content of BHC and DDT through extraction and then GC (ECD). The following conclusions were arrived at of the test: 1. DDT had a relatively higher detection rate while BHC showed a moderate detection rate, 2. the detection rate in alluvial plains was higher than that in wood land and tidal flats, 3. vegetables and the rice were more vulnerable to pollution than grassland, bush and wood land did.

KEY WORDS: soil; organochlorine pesticide; GC(ECD)

如今,绿色消费作为一种消费新动向正悄然兴起,土壤是绿色食品生产的主体,其污染状况将通过食物链直接或间接地影响绿色食物的质量,进而危及人体健康^[1-3]。改革开放以来镇江地区工农业快速发展,人口增加,环境质量日趋恶化。土壤是有机氯农药残留的主要介质之一,有机氯农药可以通过挥发、扩散、质流转移至大气、地表水和地下水,并且可以通过生物富集和食物链对人体健康产生威胁,因此,有机氯农药在土壤中的残留引起了人们的高度重视。过去30多年来,我国累计使用六六六和滴滴涕约 500×10^4 t,严重污染了土壤环境,因此对镇江地区土壤中的有机氯农药残留状况进行了研究、分析和评估。

1 实验方法

1.1 样品采集和预处理

2006年10月至11月在镇江市7个区、县共布设69个土壤点位,其中:京口区2个,润州区2个,丹徒区12个,句容市21个,扬中市15个,丹阳市17个,土壤类型主要包括企业、工厂周围土壤,历

史使用地土壤,一般农田和山区土壤。

土壤样品取20 cm的表层土壤,在采样现场将土壤样品封装在棕色磨口玻璃瓶中,在实验室内除去土壤样品中的石块、植物枝等非土壤物质,在不锈钢研磨罐中加入无水硫酸钠磨细,混匀后备用。

1.2 材料与仪器

(1) 试剂

无水硫酸钠:分析纯,600℃灼烧4 h,冷却后存储于密闭容器中;硅藻土:分析纯,450℃灼烧6 h,冷却后存储于密闭容器中;石英砂:使用前经正己烷提取后测试无目标化合物;丙酮、正己烷、二氯甲烷(农残级)。

(2) 标准溶液

采用农业部环境保护科研监测所研制的质量浓度为100 μg/mL的有机氯标准,介质为石油醚,组分为:α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, pp'

收稿日期:2009-03-03

基金项目:江苏省土壤污染状况调查及污染防治项目(2005035)

作者简介:王琳(1975—),女,江苏南通人,工程师,本科,从事环境监测工作。

- DDE、pp'-DDD、pp'-DDT、op'-DDT。使用时进行溶剂转换,将石油醚的介质转换为正己烷的介质。在试剂样品分析时根据需要将标准溶液稀释为工作使用液。

(3) 分析仪器及条件

Agilent 6890 气相色谱仪(配 ECD 检测器),色谱柱为 DB-1701(30 m × 0.53 mm × 0.5 μm),载气为高纯氦气(4.0 mL/min),进样口温度为 250 °C(不分流),检测器温度为 300 °C(尾吹气为氮气,30 mL/min),起始柱温 150 °C,然后以 4 °C/min 升到 275 °C 保持 30 min。

(4) 实验步骤

称取 10.0 g 土壤样品,并按照体积比 1:2.5 的比例加入经过 400 °C 灼烧过的无水硫酸钠磨匀后装入 66 mL 的 ASE 萃取池中,使用 *v*(正己烷):*v*(丙酮)为 1:1 进行提取,收集提取液后使用过量的无水硫酸钠进行过滤,然后使用 EVA 将提取液浓缩到 10.0 mL 并将溶剂转换为二氯甲烷,将浓缩后的提取液使用 GPC 进行净化,收集净化液后使用 EVA 再次进行浓缩并将溶剂转换为正己烷,最终浓缩体积为 1.0 mL,并使用 GC(ECD)进行分析。使用外标法进行定性和定量分析。

2 分析结果

(1) 检出率和浓度状况见表 1。

表 1 有机氯农药污染状况及检出率

名称	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)		检出率 /%
	最高	平均	
α-BHC	0.0018	0.0001	5.8
γ-BHC	0.0020	0.0000	5.8
β-BHC	0.0029	0.0000	1.4
δ-BHC	0.0031	0.0003	52.9
p,p'-DDE	0.1676	0.0055	85.5
o,p'-DDT	0.0214	0.0009	26.1
p,p'-DDD	0.0142	0.0005	13.0
p,p'-DDT	0.1554	0.0039	34.8

(2) 各地形有机氯农药污染状况见表 2。

(3) 各灌溉方式下有机氯农药污染状况见表 3。

表 2 各地形有机氯农药污染状况(最大值)

		冲击平原	山丘	滩涂
α-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.001 8	0.000 0	0.000 0
	检出率/%	8.0	0	0
γ-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.000 5	0.000 0	0.000 0
	检出率/%	6.0	0	0
β-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.002 9	0.000 0	0.000 0
	检出率/%	2.0	0	0
δ-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.003 1	0.000 4	0.000 3
	检出率/%	64.0	10.0	50.0
p,p'-DDE	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.167 6	0.001 0	0.000 7
	检出率/%	90.0	75.0	50.0
o,p'-DDT	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.021 4	0.000 8	0.002 5
	检出率/%	30.0	16.7	100
p,p'-DDD	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.014 2	0.000 0	0.000 0
	检出率/%	18.0	0	0
p,p'-DDT	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.155 4	0.000 6	0.002 6
	检出率/%	42.3	33.3	50.0

表 3 各灌溉方式下有机氯农药污染状况(最大值)

		地表水	人工	污水混用
α-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.000 0	0.001 2	0.000 0
	检出率/%	0	13.6	0
γ-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.000 0	0.000 5	0.000 0
	检出率/%	0	13.6	0
β-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.000 0	0.002 9	0.000 0
	检出率/%	0	4.5	0
δ-BHC	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.003 1	0.002 5	0.000 6
	检出率/%	47.2	63.6	37.5
p,p'-DDE	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.167 6	0.127 8	0.002 4
	检出率/%	77.8	100	100
o,p'-DDT	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.019 5	0.021 4	0.000 7
	检出率/%	16.7	50.0	25.0
p,p'-DDD	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.014 2	0.014 2	0.000 5
	检出率/%	13.9	13.6	12.5
p,p'-DDT	<i>w</i> /(mg · kg ⁻¹)	0.155 4	0.094 1	0.001 9
	检出率/%	25.0	45.5	37.5

(4) 各植被类型土地中有机氯农药污染状况见表 4。

表4 各植被类型土地中有机氯农药污染状况(最大值)

		草地	灌木丛	林地	蔬菜种植区	水稻种植区
α -BHC	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.001 8	0.001 2
	检出率/%	0	0	0	3.3	6.7
γ -BHC	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.002 0	0.000 5
	检出率/%	0	0	0	3.3	6.7
β -BHC	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.002 9
	检出率/%	0	0	0	0	6.7
δ -BHC	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 3	0.000 3	0.000 4	0.000 8	0.002 5
	检出率/%	50.0	25.0	33.3	50.0	75.0
p,p' -DDE	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 7	0.001 0	0.000 8	1.1676	0.1278
	检出率/%	50.0	60.0	100	90.0	83.3
o,p' -DDT	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.002 5	0.000 0	0.000 8	0.019 5	0.021 4
	检出率/%	100	0	33.3	23.3	58.3
p,p' -DDD	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.014 2	0.014 2
	检出率/%	0	0	0	16.7	16.7
p,p' -DDT	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.155 4	0.094 1
	检出率/%	0	0	0	43.3	50.0

3 结果与讨论

(1) 镇江地区土壤中有机氯农药中 BHC 和滴滴涕均有检出, 检出率最高的为 p,p' -DDE, 最低的为 β -BHC。 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 仅在个别点位检出, 且浓度较低, 基本接近于无直接污染状态; 而滴滴涕的 4 个同分异构体和 δ -BHC 的检出率与浓度均较高, 是镇江地区土壤中有机氯农药污染的主要物质。

(2) 在镇江地区的 3 种主要土壤类型中, 冲积平原的有机氯农药的检出率和浓度值较高, 这与镇江市的农业种植结构有较大的关系, 冲积平原地区是镇江主要的农作物耕作区和蔬菜生产基地, 虽然近几年来我国禁止使用有机氯农药, 但长期的污染积累加上少数地区和个人的违规使用, 导致了这类地区的有机氯农药污染相对较重; 而山丘地区主要以林木和果树种植为主, 历史污染相对较轻, 但是 p,p' -DDE 的检出率却相对较高, 可能因为种植果树时喷洒了含有滴滴涕物质的一些农药, 同时经过一段时间, 一些 DDT 物质降解为了 DDE, 导致了该类型地区 p,p' -DDE 的检出率相对较高而浓度不高的情况出现。

(3) 从灌溉方式来看, 3 种不同的灌溉方式对有机氯农药的检出率和浓度影响不大, 由此可见镇江地区土壤中有机氯农药并不来源于灌溉用水, 而

是来自土壤本身的富集或该类农药的违规使用。

(4) 从植被类型的不同来看, 草地、灌木丛和林地有机氯农药的污染程度相对较轻, 而水稻和蔬菜种植区的污染状况相对较重, 这符合人们对这几类农作物的耕作习惯。草地、灌木丛和林地的生长主要依靠自然生长, 人们对病虫害的防治不像经济作物那么重视, 农药的喷洒比较少, 所以该类别植被地区的有机物农药的污染也相对较小; 而水稻和蔬菜的生长情况与收成与农民的收入密切相关, 所以一直以来农药的使用较为频繁, 因此该类别植被地区的有机物农药的污染也相对较重。

从以上几点可以看出: 镇江地区的有机氯农药污染有比较明显的地域化特征, 且人为痕迹较为明显, 但是该类污染属于可控制污染, 只要相关管理部门加大有机氯农药使用的控制力度, 随着时间的推移, 该类污染将会逐渐降低。

[参考文献]

- [1] Majors R E. An overview of sample preparation methods for solids[J]. LC-GC, 1999, 17(6): 8-13.
- [2] M D Luque de Castro, LE Garcia Ayuso. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future[J]. Analytica Chimica Acta, 1889, 369(1-2): 1-10.
- [3] Arment S. Automated Soxhlet extraction[J]. LC-GC, 1999, 17(6): 38-42.