

河北省土壤中六六六的残留量分析

赵智亮 (河北省环境科学研究院, 河北石家庄 050037)

摘要 在河北省 11 个市区进行大尺度的样品采集, 采用快速溶剂萃取仪和气相色谱仪研究了河北省土壤中有机氯农药六六六(HCH)的残留状况。结果表明, 河北省土壤中 HCH 残留量均值为 1.31 ng/g, 经对比相关标准, 河北省土壤中的 HCH 残留量处于极低的污染水平。

关键词 土壤; 六六六; 残留量

中图分类号 S481+.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)23-07817-02

Analysis of HCH Residues in Soil in Hebei Province

ZHAO Zhi-liang (Hebei Institute of Environmental Science, Shijiazhuang, Hebei 050037)

Abstract The samples were collected in large scale in 11 cities of Hebei Province, using accelerated solvent extraction(ASE) and gas chromatography-electronic capture detector(GC-ECD), the residues of organochlorine pesticides HCH in soil were analyzed. The determination results showed that, the average residual in soil in Hebei Province is 1.31 ng/g. By comparison of related standards, the pollution level of HCH residues in soil in Hebei Province is extremely low.

Key words Soil; HCH; Residue

有机氯污染物在环境中难于被降解, 而且会随着食物链在生物体内逐级放大, 有的被确认不仅具有致癌、致畸、致突变性, 还具有内分泌干扰作用。它们对环境造成的危害是长期而复杂的, 已成为严重威胁人类健康和生态环境的全球性环境问题。

我国的有机氯农药生产和使用有很长的历史, 主要使用的是 HCH 和滴滴涕, 滴滴涕已被《斯德哥尔摩公约》列入第一批受控的 9 种有机氯农药。20 世纪 80 年代以前, HCH 和滴滴涕生产量占农药总产量的 31.1%。1983 年有机氯停产, 全国历年使用有机氯农药的总负荷量已达 50 kg/km²。有机氯农药的使用在防治病虫害、发展农业生产中发挥巨大作用, 但同时也是一类性质稳定、持久、难于分解的高残留农药^[1]。因此, 我国于 1983 年 4 月 1 日起停止 HCH、滴滴涕等高残留性杀虫剂的生产^[2]。河北省历来是我国粮食的重要产地, 也有过大面积施用有机氯农药的历史。为此, 笔者采用快速溶剂萃取仪和气相色谱仪研究了河北省土壤中 HCH 的残留量, 旨在为控制我国有机氯农药残留提供理论依据。

1 材料与与方法

1.1 材料 河北省大尺度的土壤样品采自 2004 年 8~10 月。根据经纬度相对均匀布设样点, 覆盖了河北省 11 个主要市区, 包括石家庄、秦皇岛、邯郸、保定、张家口、廊坊、沧州、唐山、承德、邢台、衡水(图 1), 共采集土壤样品 193 个。

1.2 方法

1.2.1 样品采集和处理。 每个样点选择约 100 m × 100 m 的地块, 在其中四角和中间均匀布点采集 5 个表层土样, 为 10 cm 深, 各约 1 000 g, 合并为 1 个混合样本。每一样点的样品采集量必须保证在室内风干且通过 20 目筛分后留有 1 000 g。样品自然风干后, 去除杂质研磨, 全量过 70 目筛, 保存于

广口瓶置于冰箱中冷藏。

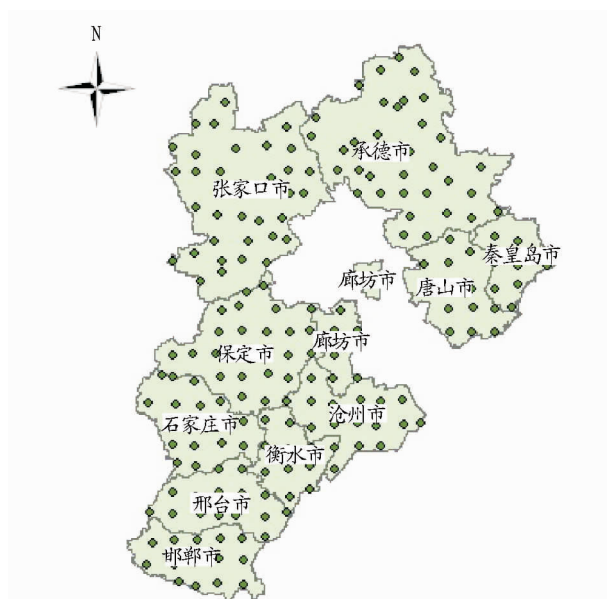


图 1 河北省土壤大尺度采样样点

1.2.2 样品提取和净化。

1.2.2.1 提取。 提取条件为: 温度 100 ℃ (5 min); 压力 1 500 Psi; 静态提取时间 5 min; 循环次数 1 次; 溶剂淋洗 60% (体积); 氮气吹扫 60 s, 完成 1 个样品提取约 20 min。取 10 g 样品和 10 g 无水硫酸钠混匀, 装入快速溶剂萃取仪的 34 ml 萃取池中。采用丙酮与正己烷(1:1, V/V)进行萃取。萃取后的溶剂保存于收集瓶中。

1.2.2.2 磺化。 将萃取后的收集液(约 60 ml)全量转移至分液漏斗中, 用 20 ml 质量分数 4% 的无水硫酸钠溶液把丙酮萃取出来, 再用 10~30 ml 浓硫酸分数次磺化至下层浓硫酸溶液澄清, 最后用 100 ml 质量分数 4% 的无水硫酸钠溶液洗涤有机相 2 次。放掉下层水相后, 用正己烷将有机相完全转移至茄形瓶中, 旋转蒸发浓缩至 2 ml。

1.2.2.3 净化。 用弗罗里硅土层析柱净化, 湿法装柱。装

作者简介 赵智亮(1981-), 男, 河北石家庄人, 工程师, 硕士, 从事环境影响评价研究。

收稿日期 2014-07-08

柱时,先加入 10 ml 正己烷,再依次装入 5 g 弗罗里硅土、1 cm 高的无水硫酸钠。装入弗罗里硅土时用漏斗缓慢加入,并不断轻敲层析柱赶除其中的气泡。净化时先调整层析柱活塞使溶液缓慢流出至溶剂接近无水硫酸钠上层为止。将磺化脱硫酸浓缩后的溶液全量转移至层析柱内,用 100 ml 含有 10% 丙酮的正己烷溶液以 1.0 ~ 2.0 ml/min 的速度(约 2 d/s)淋洗层析柱,淋洗液收集于茄形瓶中,之后用旋转蒸发仪蒸至微量。

1.2.2.4 浓缩。将蒸发后的溶液全量转移至指管中,用氮气(工业级)吹干大部分溶剂,之后用正己烷定容至 1.0 ml,待测。待测液定容后转移至 GC 自动进样用的样品瓶中,用封口膜密封后存放于冰箱中,待测。

1.2.3 样品测定和质量控制。

1.2.3.1 样品测定。气相色谱载气与辅气为高纯氮,氮气流 1 ml/min。进样口温度 220 °C,检测器温度 280 °C,采用不分流进样方式,进样量 1 μ l,进样 0.75 min 后吹扫。采用程序升温:初始温度 50 °C,以 10 °C/min 的速度升温至 150 °C,再以 3 °C/min 速度继续升至 240 °C,保留 15 min。按保留时间定性,使用外标法峰面积定量计算所测得的物质。

1.2.3.2 质量控制。样品测试前作程序空白,整批样品取 20% 作重复;测试前做标准曲线(标准曲线浓度系列为 10、20、50、100 μ g/L)。测试过程中每批样品(20 个左右)用标样校准曲线。

2 结果与分析

2.1 土壤中 HCH 的残留量 结果表明,河北省土壤中 HCH 的平均值为 1.31 ng/g,远低于我国《土壤环境质量标准》(GB15 618-1995)中规定的自然背景土壤中 HCH 的一级标准值 50.00 ng/g。据 FU 等^[3]的研究,西藏土壤中 HCH 的含量范围为 0.67 ~ 5.38 ng/g,如果以此作为土壤背景值参考,与该研究进行比较,可以认为河北省土壤中的 HCH 残留含量并不明显。HCH 在土壤中的残留期限(95% 消失需要的年数)为 3 ~ 20 年,平均 6.5 年^[4],这与河北省土壤中 HCH 的监测值相符。另外,与邻近的天津(10.00 ng/g)^[5]、北京(38.00 ng/g)^[6]、山东(123.13 ng/g)^[7]相比,河北省的 HCH 残留量是非常低的;与国内外其他地区如以色列(1.16 ng/g)^[8]、德国(7.52 ng/g)^[9]、南京(13.60 ng/g)^[10]相比,河北省土壤中 HCH 的残留也处于较低水平。

HCH 的 4 种异构体在河北省土壤中均有不同程度的检出,其检出率分别为 α -HCH 94%、 β -HCH 96%、 γ -HCH 96%、 δ -HCH 85%。 β -HCH 是最主要的污染物,占有 HCH 异构体残留总量的 69%,其他异构体分别为 α -HCH 占 9%、 γ -HCH 占 13%、 δ -HCH 占 9%。HCH 工业混合物中异构体的比例通常为: α -HCH(60% ~ 70%)、 β -HCH(5% ~ 12%)、 γ -HCH(10% ~ 15%)、 δ -HCH(6% ~ 10%)^[11],其各自的降解速率顺序大致为: α -HCH > γ -HCH > δ -HCH > β -HCH^[12-13]。 α -HCH 和 γ -HCH 易挥发, γ -HCH 易通过微生物降解和光化学作用生成 α -HCH^[14],而 α -HCH 能在微生物作用下异构化为 β -HCH^[15]。与其他异构体相比, β -HCH 的所

有氯原子都位于 HCH 分子的赤道短轴上^[16],其稳定性较高,水溶性、挥发性和蒸气压都非常低,同时也更加难以被微生物降解^[9,12],从而造成 β -HCH 在土壤里各异构体中的较高残留浓度。

环境中 HCH 主要来自杀虫剂的使用,历史上 HCH 曾以 2 种形态被使用,一种是工业体 HCH,为白色或淡黄色无定形固体,是以 α -HCH 为主的 HCH 异构体的混合物;另一种是林丹,以 γ -HCH 为主,含量达 99%。如果异构体之间没有相互转化,通常工业体 HCH 中 α -HCH 与 γ -HCH 比值即 α/γ 在 4 ~ 7。由于 γ -HCH 较 α -HCH 更易降解,且在一定条件下 γ -HCH 可能会转化为 α -HCH。工业体 HCH 进入环境中长时间后, α/γ 比值会大于 7,但若周围环境有林丹的输入,其比值会小于 3。因此可以利用 α/γ 比值的大小来进行源解析。通过对土壤中检测的 α -HCH 与 γ -HCH 的比较发现,样品的 α -HCH/ γ -HCH 的比值在 0.1 ~ 6.5,平均值为 1.7。而该比值在典型工业级 HCH 中为 4 ~ 7,表明林丹的使用对土壤中 HCH 的残留有一定贡献。样品中 α -HCH/ γ -HCH 比值的变化也说明环境发生变化,说明土壤中 HCH 的同系物之间发生明显转化。影响这种转化的因素很多,可能是时间、降水、季节、污染物等^[17]。在西藏土壤中, α -HCH 含量范围为 0.10 ~ 2.55 ng/g, γ -HCH 含量范围为 0.05 ~ 1.54 ng/g, α -HCH/ γ -HCH 的比值在 0.13 ~ 2.60 范围内,研究者认为是大气长距离传输引起的^[18]。河北省土壤中过去使用的 HCH,大部分已降解到很低水平。 α -HCH/ γ -HCH 比值在 1.7 左右,并且高残留的 β -HCH 说明该区域大部分地区没有新的 HCH 的施用源。

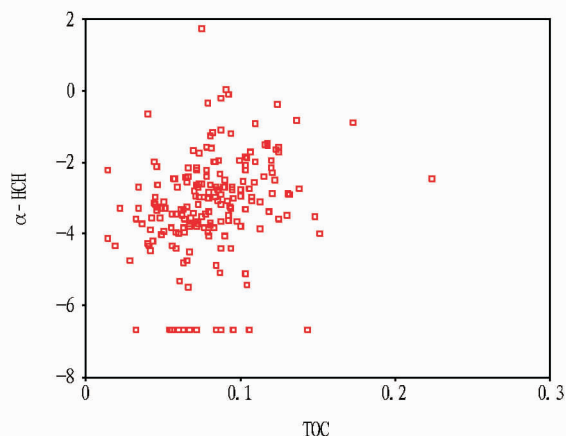


图2 HCH 与 TOC 的相关性散点

2.2 有机质对土壤中 HCH 含量的影响 土壤中 HCH 含量主要受过去农药施用量和土壤有机质含量的影响。Alexander^[19]认为,土壤中长期残留的疏水性物质如有机氯农药趋于老化,它们在土壤或存在于极微孔隙,或被有机质包被,因此其残留量可能主要受到土壤微结构和有机质性质的影响。有机氯化合物因为具有疏水性而在土壤中常与有机物质紧密结合,所以土壤有机碳的含量对有机氯化合物在土壤中的含量往往具有很大影响^[5,20-21]。因此,分析有机碳和 HCH

(下转第 7970 页)

形态、河岸带状况、水生生物是河流健康主要的制约因子。

参考文献

- [1] 张展羽, 卢敏, 朱成立. 城镇河道的水生态环境建设和保护[J]. 灌溉排水学报, 2004, 23(6): 18-20, 33.
- [2] 宋庆辉, 杨志峰. 对我国城市河流综合管理的思考[J]. 水科学进展, 2002, 13(3): 377-382.
- [3] 杨凯, 袁雯, 赵军, 等. 感潮河网地区水系结构特征及其城市化响应[J]. 地理学报, 2004, 59(4): 558-564.
- [4] OJEDA M I, MAYER A S, SOLOMON B D. Economic valuation of environmental services sustained by water flows in the Yaqui River Delta[J]. Ecological Economics, 2008, 65: 155-166.
- [5] ANN L R. Restoring Streams in the Cities: A Guide for Planners, Policy Makers, and Citizens[M]. Washington D C: Island Press, 1998.
- [6] BARMUTA L A. Imperiled rivers of Australia: challenges for assessment and conservation[J]. Aquatic Ecosystem Health Manage, 2003, 6(1): 55-68.
- [7] YUTAKA T, JUHA I U. Evolution of river management in Japan; from focus on economic benefits to a comprehensive view[J]. Global Environment

- Change, 2004, 14(S2): 63-70.
- [8] 尚宏琦, 鲁小新. 国内外典型江河治理经验及水利发展理论研究[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2003.
- [9] 邹丛阳, 张维佳, 李欣华, 等. 城市河道水质恢复技术及发展趋势[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(8): 99-102.
- [10] 吴阿娜, 车越, 张宏伟, 等. 国内外城市河道整治的历史、现状及趋势[J]. 中国给水排水, 2008, 24(4): 13-18.
- [11] 吴阿娜, 杨凯, 车越, 等. 河流健康评价在城市河流管理中的应用[J]. 中国环境科学, 2006, 26(3): 359-363.
- [12] 顾祖恩, 徐军伟. 江阴市镇村河道长效管理的实践与思考[J]. 江苏水利, 2006(8): 36-39.
- [13] 钱祥源, 吴品芳. 浅谈县级河道管理[J]. 江苏水利, 2003(3): 19-20.
- [14] 吴阿娜, 车越, 徐启新, 等. 上海地区河流健康评价方法探讨[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(4): 90-94.
- [15] 孙小玲, 蔡庆华, 李凤清, 等. 河流健康综合评价指数法的改进及其在昌江的应用[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(6): 98-103.
- [16] 王琳, 官兆国, 张炯, 等. 综合指标法评价城市河流生态系统的健康状况[J]. 中国给水排水, 2007, 23(10): 97-100.

(上接第 7818 页)

的相关性可能更能反映污染状况。

Sanger 等^[22]曾经报道过有机污染物与沉积物的总有机磷(TOC)和粘粒含量都不存在相关, 沉积物常年浸泡在水中, HCH 相对易溶于水, 而土壤中的情况有所不同。该研究实测的 TOC 含量在 0.02%~4.91%, 通过对 HCH 进行对数变换, TOC 进行角变换后进行分析, 结果表明, HCH 与 TOC 具有显著正相关性(Pearson 相关系数 $r=0.264$, $n=193$, $P<0.01$), 说明 TOC 是河北省土壤中影响 HCH 残留因素之一(图 2)。有机污染物与 TOC 的这种关系在其他研究中也有类似报道^[23-24]。腐殖酸是土壤有机物质的主要构成部分, 许多情况下腐殖酸和有机污染物可以有较强的相互作用^[24-25]。这可能导致了两者的相关关系。

3 结论

河北省土壤中 HCH 的残留量处于较低水平, 均值为 1.31 ng/g, 低于我国关于土壤背景值的要求, 残留含量并不明显。 α -HCH/ γ -HCH 比值在 1.7 左右, 并且高残留的 β -HCH 说明该区域大部分地区没有新的 HCH 的施用源。HCH 与 TOC 的相关性分析表明, 两者之间具有显著正相关性, 说明土壤中有机的含量是影响 HCH 残留量的主要因素之一。

参考文献

- [1] 蔡道基. 农药环境毒理学研究[M]. 2版. 北京: 中国环境科学出版社, 1999: 23-26.
- [2] 晨星. 我国农药生产开始进入高效安全新时期[J]. 农药, 1990, 29(2): 1.
- [3] FU S, CHU S. Organochlorine pesticide residue in soils from Tibet China[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 66(6): 171-177.
- [4] 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, 1(2): 37-39.
- [5] GONG Z M, TAO S, XU F L, et al. Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China[J]. Chemosphere, 2004, 54(17): 1247-1253.
- [6] 史雅娟, 郭非凡, 孟凡乔, 等. 果园土壤有机氯农药残留的时间趋势研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(3): 313-318.
- [7] 冯建国, 陶训, 张安盛, 等. 苹果园农药和重金属污染及其治理对策[J]. 中国农学通报, 1998, 14(3): 29-31.
- [8] GRATH D M. Organic micropollutant and trace element pollution of Irish

- soils[J]. Sci Total Environ, 1995, 164(5): 125-133.
- [9] MANZ M, WENZEL K D, DIETZE U, et al. Persistent organic pollutants in agricultural soils of Central Germany[J]. Sci Total Environ, 2001, 277(2): 187-198.
- [10] 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.
- [11] WALKER K, VALLERO D A, LEWIS R G, et al. Factors influencing the distribution of lindane in the environment[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 4373-4378.
- [12] WILLETT K L, ULRICH E M, HITES R A, et al. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2197-2207.
- [13] CHESELLE M J, HAWKER D W, CONNELL D W, et al. Factors influencing the distribution of lindane and isomers in soil of an agricultural environment[J]. Chemosphere, 1988, 17(16): 1741-1749.
- [14] BENEZET H J, MATSUMURA F. Isomerization of γ -HCH to α -HCH in the Environment[J]. Nature, 1973, 243: 480-481.
- [15] WU W Z, XU Y, SCHRAMM K W, et al. Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH instigated sediment/water system[J]. Chemosphere, 1997, 35(9): 1887-1894.
- [16] BUSER H R, MULLER M D. Isomer and enantioselective degradation of isomers in sewage sludge under anaerobic conditions[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 664-672.
- [17] KIM S K, SHIM W J, LEE D H, et al. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from Coastal Areas of South Korea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45: 268-279.
- [18] KLEIVANE L, SKAARE J U, BJORGE A, et al. Organochlorine pesticide residue and PCBs in Harbour porpoise incidentally caught in scandinavian waters[J]. Environ Pollut, 1995, 89: 137-146.
- [19] ALEXANDER M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. Environ Sci & Technol, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [20] KALBITZ K, POPP P, GEYER W, et al. β -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter[J]. The Science of Total Environment, 1997, 204: 37-48.
- [21] BORISOVER M D, GRABER E R. Specific interaction of organic compound with soil organic carbon[J]. Chemosphere, 1997, 34: 1761-1776.
- [22] SANGER D M, HOLLAND A F, SCOTT G I. Tidal creek and salt marsh sediments in South Carolina coastal estuaries; II. Distribution of organic contaminants[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1999, 37: 458-471.
- [23] ALAWI M, KHALILI F, DA'AS K. Interaction behavior of organochlorine pesticides with dissolved Jordanian humic acid[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1995, 28: 513-518.
- [24] PARK J S, WADE T L, SWEET S. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3315-3324.
- [25] WEBSTER R. Quantitative spatial analysis of soil in the field[J]. Advance in Soil Science, 1985, 3: 1-70.