

典型蔬菜种植区土壤中有有机氯农药及植物杀菌剂残留研究

秦承刚, 王旭东, 梁刚 (山东省枣庄市环境监测站, 山东枣庄 277800)

摘要 [目的]研究山东枣庄地区蔬菜种植区土壤中有有机氯农药及植物杀菌剂代森锌的残留情况。[方法]选取山东枣庄地区3个较为典型的蔬菜种植区为调查对象,采用土壤系统布点法,对土壤中的有机氯农药六六六、DDT、氯丹、七氯及代森锌进行采样分析。[结果]六六六、DDT、氯丹、七氯全部被检出,残留量为低浓度水平,代森锌未检出。DDT、六六六、七氯、氯丹的单因子污染指数最大值分别为0.648 0、0.269 0、0.044 0、0.000 4,属于土壤环境质量评价等级Ⅰ级,为无污染级别。采样区1、2、3的土壤综合污染指数平均值分别为0.414 7、0.191 8、0.122 7,污染等级为清洁(安全)。[结论]3个典型蔬菜种植基地土壤环境质量整体良好。

关键词 蔬菜种植区;有机氯农药;代森锌;残留

中图分类号 S181 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)17-067-03

Study on the Residual of Organochlorine Pesticides and Plant Bactericide in Soil of Typical Vegetable Planting Area

QIN Cheng-gang, WANG Xu-dong, LIANG Gang (Zaozhuang Environmental monitoring Station, Zaozhuang, Shandong 277800)

Abstract [Objective] The aim was to study the residual of organochlorine pesticides and plant bactericide in soil of vegetable planting area in Zaozhuang Region, Shandong Province. [Method] Selecting 3 typical vegetable planting area as investigation objects, by using soil system distribution method, the organochlorine pesticides 666, DDT, chlordane, seven-chlorine and plant bactericide zineb in soil were analyzed. [Result] 666, DDT, chlordane and seven-chlorine were all detected with low concentration of residual, zineb was not detected. The maximum value of single factor pollution index of DDT, 666, seven-chlorine and zineb was 0.648 0, 0.269 0, 0.044 0, 0.000 4, respectively, belongs to the evaluation of soil environmental quality grade I, no pollution level. The mean of soil comprehensive pollution index in 3 sampling plots were: sampling plot 1 0.414 7, sampling plot 2 0.191 8, sampling plot 3 0.122 7, pollution level was clean(safe). [Conclusion] The overall quality of 3 typical vegetable planting base soil environment is good.

Key words Vegetable planting area; Organochlorine pesticide; Zineb; Residual

有机氯农药是我国最早大规模使用的农药,20世纪80年代初达到顶峰,1983年我国开始禁止生产有机氯农药。有机氯农药主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料两大类,前者有使用最早、应用最广的六六六和 DDT,后者包括氯丹、七氯等。有机氯类农药是疏水性脂溶性化合物,化学稳定性好,在自然界中不易降解。在 1×10^{-6} 量级,有机氯农药在土壤中不易向地下层渗漏流失,能较多地被吸附于土壤颗粒,存在于土壤中。代森锌化学名称为乙撑双二硫代氨基甲酸锌,是一种广谱性、保护性植物杀菌剂,可用于防治水稻、麦类、蔬菜、葡萄、果树、烟草等作物的多种病害,对人畜低毒,对环境安全无污染。

枣庄下辖的滕州市是我国马铃薯之乡,全国最大的马铃薯二季作主产区,全市脱毒马铃薯种植面积4万余 hm^2 ,蔬菜作物年产260万t;该市的峄城区、薛城区蔬菜产区主要有大白菜、马铃薯、黄姜、大葱、芸豆蔬菜品种等。枣庄市的绿色蔬菜产品已远销全国30个省、市、自治区,马铃薯产品出口香港、新加坡和马来西亚等国家和地区。为了解枣庄市蔬菜种植区土壤中有有机氯农药及代森锌的污染残留状况,笔者选取了3个较为典型的蔬菜种植区作为调查对象,对土壤中有有机氯农药六六六、DDT、氯丹、七氯以及植物杀菌剂代森锌进行了采样分析,并对监测结果进行了分析^[1-2],旨在为揭示该地区土壤质量演变规律提供科学依据。

1 材料与与方法

1.1 监测点位布设 依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T

166—2004)规定,采用系统布点法布点。每个蔬菜种植基地按网格划分,网格尺度按 $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$ 设定。地块由1到N编号后,从中随机(随机数获得可以利用掷骰子、抽签、查随机数表的方法)抽取5个网格地块,被抽中地块的中心部位作为采样点。该调研选取3个采样区(表1),每个采样区选5个采样点。

表1 监测地点及其种植蔬菜类型

Table 1 Monitoring sites and cultivated vegetable types

样地编号	样地名称	种植蔬菜类型
Sample plot No.	Sample plot name	Vegetable types
采样区1 Sampling plot 1	峄城区吴林街道某村	大白菜
采样区2 Sampling plot 2	薛城区周营镇某村	花生
采样区3 Sampling plot 3	滕州市界河镇某村	马铃薯

1.2 样品采集 采集0~20 cm表层土壤,每份样品采样量为2 kg。采样前记录点位经纬度坐标,并拍摄照片。

1.3 监测仪器 安捷伦7890A型气相色谱仪,PE680型气相色谱仪,带顶空进样器,毛细管色谱柱,ECD检测器。

1.4 测定项目与方法 测定项目为有机氯类农药甲体-六六六、乙体-六六六、丙体-六六六、丁体-六六六、P·P'-DDE、O.P.-DDT、P·P'-DDD、P·P'-DDT、顺式氯丹、反式氯丹、七氯,以及植物杀菌剂代森锌^[3],共五大类,12项污染物。监测方法依据见表2。

1.5 评价方法 土壤中六六六、DDT执行《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ/T 332—2006)。由于氯丹、七氯及植物杀菌剂代森锌目前尚无国标限值,故将美国及前苏联的有关土壤标准作为污染物评价参考标准(表3)。

作者简介 秦承刚(1963-),男,山东青岛人,高级工程师,从事环境监测工作。

收稿日期 2016-05-06

表2 监测方法依据
Table 2 Basis of monitoring method

序号 Serial No.	分析项目 Analysis items	分析方法 Analysis method	检出限 Detection limit//mg/kg	定量限 Limit of quantitation//mg/kg
1	甲体-六六六	《土壤中六六六和滴滴	0.49×10^{-4}	—
2	乙体-六六六	涕的测定 气相色谱法》	0.80×10^{-4}	—
3	丙体-六六六	(GB/T 14550—2003)	0.74×10^{-4}	—
4	丁体-六六六		0.18×10^{-3}	—
5	P.P'-DDE		0.17×10^{-3}	—
6	O.P.-DDT		1.90×10^{-3}	—
7	P.P'-DDD		0.48×10^{-3}	—
8	P.P.-DDT		4.87×10^{-3}	—
9	顺式氯丹	《土壤中有氮农药残留	0.004	0.012
10	反式氯丹	量的测定 气相色谱法》	0.001	0.003
11	七氯	(YC/T 386—2011)	0.004	0.015
12	代森锌	顶空气相色谱法	0.010	—

表3 污染物评价标准
Table 3 Pollutant assessment standard

序号 Serial No.	评价项目 Evaluation items	参考标准值 Reference standard value//mg/kg	参考标准 Reference standard
1	六六六总量	0.10	食用农产品产地环境质量评价标准
2	DDT 总量	0.10	食用农产品产地环境质量评价标准
3	氯丹总量	0.50	美国土壤筛选导则(筛选值)
4	七氯	0.10	美国土壤筛选导则(筛选值)
5	代森锌	1.80	前苏联土壤最大允许浓度

按监测项目评价,采用单因子污染指数法。

$$P_i = \frac{C_i}{S_{ip}}$$

式中, P_i 为单因子污染指数; C_i 为调查土壤中污染物的实测浓度; S_{ip} 为污染物的评价标准值或参考值。按监测点位评

价,采用综合污染指数法。

综合污染指数 $P_N =$

$$\sqrt{\frac{[\text{平均单项污染指数}]^2 + [\text{最大单项污染指数}]^2}{2}}$$

单因子污染指数及综合污染指数评价分级见表4。

表4 污染指数评价分级
Table 4 Evaluation and classification of pollution index

等级 Grade	单因子指数评价分级 Single factor index evaluation classification		综合污染指数评价分级 Comprehensive pollution index evaluation classification	
	P_i	污染评价 Pollution evaluation	P_N	污染评价 Pollution evaluation
I	$P_i \leq 1$	无污染	$P_N \leq 0.7$	清洁(安全)
II	$1 < P_i \leq 2$	轻微污染	$0.7 < P_N \leq 1.0$	尚清洁(警戒限)
III	$2 < P_i \leq 3$	轻度污染	$1.0 < P_N \leq 2.0$	轻度污染
IV	$3 < P_i \leq 5$	中度污染	$2.0 < P_N \leq 3.0$	中度污染
V	$P_i > 5$	重度污染	$P_N > 3.0$	重污染

2 结果与分析

由表5可知,3个典型蔬菜种植基地土壤中的六六六、DDT、氯丹、七氯均有检出,但残留量为低浓度水平,代森锌未检出残留。由表6可知,按点位统计,15个测点各项指标均满足相关标准限值要求, P_i 最大值分别为DDT 0.648 0,六六六 0.269 0,七氯 0.044 0,氯丹 0.000 4,且均出现采样区1。

分点位综合指数评价表明,按点位统计,15个土壤环境质量监测点位中,土壤 P_N 最大值为 0.486 7,出现在采样区1的3号点位,采样区1内的各测点综合指数最高,采样区2次之,采样区3最低。3个采样区的土壤 P_N 平均值:采样区1为 0.414 7,采样区2为 0.191 8,采样区3为 0.122 7,土壤环境质量由差到好依次为采样区1、采样区2、采样区3。

表 5 各采样区土壤中农药残留监测结果

Table 5 Monitoring results of pesticide residues in soil in each sampling area

μg/kg

监测点位 Monitoring site	六六六总量 Total amount of 666		DDT 总量 Total amount of DDT		氯丹总量 Total amount of chlordane		七氯 Seven - chlorine		代森锌 Zineb
	范围 Range	均值 Mean	范围 Range	均值 Mean	范围 Range	均值 Mean	范围 Range	均值 Mean	
采样区 1 Sampling plot 1	21.900 ~ 26.900	25.100	43.900 ~ 64.800	54.800	0.213 ~ 0.226	0.217	2.860 ~ 4.370	3.730	未检出
采样区 2 Sampling plot 2	5.190 ~ 8.470	6.230	21.600 ~ 29.100	25.800	0.189 ~ 0.202	0.196	1.150 ~ 1.760	1.540	未检出
采样区 3 Sampling plot 3	11.200 ~ 19.500	15.200	11.500 ~ 19.500	15.200	0.123 ~ 0.131	0.127	2.410 ~ 3.590	3.150	未检出

表 6 各采样区不同监测点位污染指数评价结果

Table 6 Evaluation results of pollution index in different monitoring sites in each sampling plot

监测点位 Monitoring sites		P_i				P_N
		六六六	DDT	氯丹 Chlordane	七氯 Seven-chlorine	
采样区 1 Sampling plot 1	点位 1	0.219 0	0.542 0	0.000 4	0.029 0	0.407 9
	点位 2	0.269 0	0.637 0	0.000 4	0.034 0	0.480 1
	点位 3	0.237 0	0.648 0	0.000 4	0.042 0	0.486 7
	点位 4	0.265 0	0.472 0	0.000 5	0.038 0	0.360 8
	点位 5	0.266 0	0.439 0	0.000 4	0.044 0	0.337 5
	平均值	0.251 0	0.548 0	0.000 4	0.037 0	0.414 7
采样区 2 Sampling plot 2	点位 1	0.085 0	0.291 0	0.000 4	0.012 0	0.216 9
	点位 2	0.055 0	0.216 0	0.000 4	0.018 0	0.161 1
	点位 3	0.059 0	0.243 0	0.000 4	0.018 0	0.180 9
	点位 4	0.052 0	0.276 0	0.000 4	0.013 0	0.204 3
	点位 5	0.061 0	0.262 0	0.000 4	0.017 0	0.194 8
	平均值	0.062 0	0.258 0	0.000 4	0.015 0	0.191 8
采样区 3 Sampling plot 3	点位 1	0.149 0	0.153 0	0.000 2	0.033 0	0.123 4
	点位 2	0.176 0	0.195 0	0.000 3	0.024 0	0.154 6
	点位 3	0.126 0	0.115 0	0.000 2	0.033 0	0.101 4
	点位 4	0.112 0	0.164 0	0.000 3	0.032 0	0.128 1
	点位 5	0.195 0	0.135 0	0.000 3	0.036 0	0.152 3
	平均值	0.152 0	0.152 0	0.000 3	0.031 0	0.122 7

3 结论与讨论

(1) 该研究结果表明,所有监测项目的单因子污染指数均属于土壤环境质量评价等级 I 级,为无污染级别;3 个典型蔬菜种植区土壤综合污染指数均小于 0.7,污染等级为清洁(安全),表明该调研所监测的 3 个典型蔬菜种植基地土壤环境质量整体良好。

(2) 游远航等^[4]研究表明,六六六和 DDT 在土壤中自初始浓度降低 95% 分别需要 20 ~ 30 年。据了解,枣庄市已于 20 世纪 80 年代中期全面禁止使用有机氯类农药,至今已过去了 30 余年,该研究中所监测的四大类有机氯农药残留浓度已降至很低水平,印证了有关有机氯农药降解规律。由于缺少 30 余年前这 3 个典型蔬菜种植区土壤有机氯农药残留的原始监测结果,故该研究无法给出降解率数据。采样区 1 的 DDT 单因子污染指数为 0.439 0 ~ 0.648 0,说明 DDT 残留量仍具有一定的浓度水平。今后拟对这些地块实施跟踪监

测,以揭示土壤中低浓度六六六、DDT 的衰减规律。

(3) 王新全等^[5]研究表明,代森锌在土壤中的降解规律符合一级动力学关系,衰减公式为 $C = C_0 \times e^{-kt}$,在土壤中的半衰期为 8.3 ~ 11.7 d。也就是说,在正常的耕作条件下,其施用后的降解较迅速。该研究采样时正好不是代森锌的施用期,前期施用的代森锌几乎全部分解,这可能是该研究未检出代森锌的原因。

参考文献

- [1] 庄晶,王晓峰. 阜新市蔬菜基地土壤中有机氯农药残留调查[J]. 黑龙江环境通报,2008,32(3):40-41.
- [2] 欧小辉,陈德翼,廖平德,等. 广西北部湾蔬菜种植基地土壤中代森锌类农药残留调查[J]. 环境监测管理与技术,2015,27(5):25-28.
- [3] 邓维. 浅谈顶空气相色谱法测定土壤中的代森锌[J]. 绿色科技,2014(3):64,66.
- [4] 游远航,祁士华,叶琴,等. 土壤环境有机氯农药残留的研究进展[J]. 资源环境与工程,2005,19(2):115-118.
- [5] 王新全,朱亚红,吴珉,等. 代森锌在芦笋及土壤中的残留分析方法及消解动态[J]. 农药,2009,48(11):818-820.