

# 山东省寿光市土壤中有有机氯农药 残留分布及来源解析

位才波

(山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021)

**摘要:**寿光市土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)均有残留。六六六(HCHs)检出率为27.64%,主要残留物为 $\gamma$ -HCH和 $\delta$ -HCH,平均残留率分别为 $0.65 \times 10^{-9}$ 和 $0.50 \times 10^{-9}$ ;滴滴涕(DDTs)检出率为59.35%,主要残留物为 $p,p'$ -DDE和 $p,p'$ -DDT,平均残留率分别为 $5.21 \times 10^{-9}$ 、 $5.20 \times 10^{-9}$ 。残留量较国内多数其他地区低,仅DDTs稍高于香港土壤和黄淮海地区农田。按土壤环境质量评价标准,HCHs属于一类土壤,DDTs一类土壤占比90.41%,二类土壤占比9.56%。通过对HCHs和DDTs各组分残留量进行比较,寿光市HCHs和DDTs使用时间较久远,多数已降解,但仍有部分地区可能使用过林丹,部分地区有新外源DDTs污染输入。

**关键词:**六六六;滴滴涕;土壤环境质量;山东省寿光市

中图分类号:P632

文献标识码:B

**引文格式:**位才波.山东省寿光市土壤中有有机氯农药残留分布及来源解析[J].山东国土资源,2018,34(8):51-55.  
WEI Caibo. Residue Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Soil in Shouguang City of Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2018, 34(8): 51-55.

## 0 引言

寿光市位于莱州湾西南部,陆地面积1 994.6 km<sup>2</sup>,是国务院命名的“中国蔬菜之乡”。地貌类型自南向北缓慢降低的冲洪积-海积平原。地处北温带季风气候区,一年四季分明,平均气温12.7℃,适宜的气候提供了优越的农业发展条件。寿光市大地构造单元隶属于华北板块之华北拗陷区、济阳断拗,包括东营潜断陷、牛头-潍北潜断陷和昌乐县断陷3个IV级构造单元<sup>[1]</sup>;出露地层均为第四系松散堆积物<sup>[2]</sup>,土壤类型包括褐土、砂姜黑土、潮土、滨海盐土;土地利用类型以耕地为主,占59.18%。

我国自20世纪50年代开始使用有机氯农药,使用最多的是六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)<sup>[3-5]</sup>。有机氯农药为持久性有机污染物,对自然环境和人类健康危害较大<sup>[3,6-7]</sup>。中国已经停用有机氯农药30多年,但近年来各地区的研究发现,滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)在国内很多地

区土壤、水体中都有残留<sup>[3,8-10]</sup>。该文通过采集寿光市表层土壤样品,查明土壤中滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)的组分及残留现状,并通过对各组分间变化特征的分析,对污染来源进行了解析,为寿光市农业及蔬菜种植安全提供基础资料。

## 1 样品采集与测试

### 1.1 样品采集

样品采集以1:5万土地利用类型图为采样手图,采样深度0~20 cm,采样密度为1件/16 km<sup>2</sup>,采用网格法布设,共采集123件样品。采样时避开沟渠、林带、田埂、路边、旧房基、粪堆及微地形高低不平无代表性地段。样品自然风干后过10目尼龙筛,送样样品质量300 g。

### 1.2 样品测试

样品由山东省第四地质矿产勘查院实验测试中心测试,分析项目为 $\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH, $\gamma$ -HCH, $\delta$

收稿日期:2018-01-12;修订日期:2018-02-27;编辑:曹丽丽

基金项目:潍坊市土地质量地球化学调查与评价(寿光市、青州市、昌乐县),项目编号:ZFCG-2016-587

作者简介:位才波(1969—),男,山东莱阳人,高级工程师,从事基础地质、水文地质、环境地质工作;E-mail:cc-1996@163.com

-HCH, HCHs 和 p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDTs, 以气相色谱-质谱法测定, 分析所用仪器为 Thermo fisher TRACE 1300-ISQ LT 气相色谱-质谱联用仪, 分析严格执行《气相色谱-质谱测定半挥发性有机物》(US EPA 8270D-2014)。

### 1.3 分析测试质量评述

按照《农业环境监测质量保证及质量控制实施细则》要求, 在分析过程中, 按 5% 的比例随机插入重复样品, 同时进行空白试验分析。

随机插入的 7 件重复样品六六六、滴滴涕重复分析合格率均为 100%, 满足《土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》GB/T 14550-2003 和《农业环境监测质量保证及质量控制实施细则》重复分析合格率 >90% 的要求, 6 件质控样品分析结果全部在标准回收率 85%~115% 范围内, 符合质控样品允许误差要求, 六六六、滴滴涕测定结果相对标准差 C.V% 皆小于 10%, 符合重复性精密度的规定。该次六六六、滴滴涕的控制, 分析质量可靠, 分析数据可信。

## 2 有机氯农药的组成及含量特征

表 1 寿光市表层土壤 HCHs 和 DDTs 含量特征

项目	检出样品数	检出率 (%)	含量范围 ( $10^{-9}$ )	平均值 ( $10^{-9}$ )	变异系数 (%)
$\alpha$ -HCH	1	0.81	ND~2.92	0.02	—
$\beta$ -HCH	1	0.81	ND~1.3	0.01	—
$\gamma$ -HCH	12	9.76	ND~24.38	0.65	4.62
$\delta$ -HCH	21	17.07	ND~26.38	0.50	4.94
HCH	34	27.64	ND~26.38	1.18	3.22
p,p'-DDE	70	56.91	ND~127.1	5.20	3.08
p,p'-DDD	6	4.88	ND~21.8	0.35	6.21
o,p'-DDT	14	11.38	ND~52.3	0.76	6.41
p,p'-DDT	52	42.28	ND~299	5.21	5.42
DDT	73	59.35	ND~460.04	11.52	4

注: 总样品数为 123 件, ND 表示未检出。

由表 1 看出, 土壤中 HCHs 检出样品数为 34 件, 检出率为 27.64%, 浓度范围为未检出~26.38 $\times 10^{-9}$ , 其中  $\gamma$ -HCH 的平均残留量最高, 为 0.65 $\times 10^{-9}$ , 其次是  $\delta$ -HCH, 平均残留量为 0.50 $\times 10^{-9}$ ,  $\alpha$ -HCH 和  $\beta$ -HCH 最低, 为 0.02 $\times 10^{-9}$  和 0.01 $\times 10^{-9}$ 。 $\gamma$ -HCH 和  $\delta$ -HCH 是主要残留物。调查区各组分变异系数均大于 3, 表明各组分含量差异大, 不同地点分布极不均匀。

DDTs 检出样品数为 73 件, 检出率为 59.35%, 含量范围为未检出~460.04 $\times 10^{-9}$ 。其中残留量最高

的是 p,p'-DDT 和 p,p'-DDE, 平均残留量分别为 5.21 $\times 10^{-9}$  和 5.20 $\times 10^{-9}$ ; o,p'-DDT 和 p,p'-DDD 平均残留量相对偏低, 分别为 0.56 $\times 10^{-9}$ , 0.35 $\times 10^{-9}$ 。p,p'-DDE 和 p,p'-DDT 是主要残留物。

总体看来, 同一土壤采样点中 DDTs 残留量多大于 HCHs, 这是由于 DDT 较 HCH 降解和迁移能力小有关。

相比于国内其他地区土壤中 DDTs, HCHs (表 2), 寿光市有机氯农药的残留量整体属于较低水平。与山东省内的菏泽、济宁尤其烟台地区相比, 寿光市表层土壤中有机氯农药明显偏低, 这可能与烟台地区果树种植面积较大, DDTs, HCHs 使用量较多有关; 与国内浙北农田、北京、南京、天津等地的表层土壤相比, 寿光市土壤中 HCHs 残留量是最低的, DDTs 也偏低, 仅稍高于香港土壤和黄淮海地区农田。

表 2 中国其他地区土壤中 DDT, HCH 残留量或变化范围

地区	HCHs ( $10^{-9}$ )	DDTs ( $10^{-9}$ )	利用现状
浙北农田 <sup>[11]</sup>	1.73	44.68	已禁用
北京土壤 <sup>[12]</sup>	1.47	77.18	
南京土壤 <sup>[13]</sup>	13.6	64.1	
黄淮海地区农田 <sup>[4]</sup>	4.01	11.16	
天津表层土壤 <sup>[14]</sup>	45.8	56.01	
香港土壤 <sup>[15]</sup>	6.19	0.52	
山东菏泽、济宁 <sup>[3]</sup>	5.73	17	
烟台市 <sup>[3]</sup>	165	160	
寿光市	1.18	11.52	

## 3 有机氯农药的分布特征及环境质量评价

根据土壤环境质量评价标准, 表层土壤中检出的 34 件样品 HCHs 含量全部小于等于 50 $\times 10^{-9}$ , 属于一类土壤 (表 3、图 1)。

表 3 寿光市表层土壤 HCHs, DDTs 含量分布统计

HCHs				DDTs			
含量 ( $10^{-9}$ )	样品数 (件)	比例 (%)	评价	含量 ( $10^{-9}$ )	样品数 (件)	比例 (%)	评价
$\leq 50$	34	100	一类	$\leq 50$	66	90.41	一类
50~500	0	0	二类	50~500	7	9.59	二类
500~1000	0	0	三类	500~1000	0	0	三类
>1000	0	0	劣三类	>1000	0	0	劣三类
累计	34	100		累计	73	100	

DDTs 含量小于等于 50 $\times 10^{-9}$  的样品共 66 件, 属于一类土壤; 大于 50 $\times 10^{-9}$ , 小于等于 500 $\times 10^{-9}$  有 7 个点, 其中 6 个点位于寿光市南部区域, 分布于台头镇、化龙镇、文家街道、古城街道及稻田镇一带, 寿光

市北部羊口镇东南还有1点,属于二类土壤;区内没有检出三类和劣三类土壤(表3、图2)。

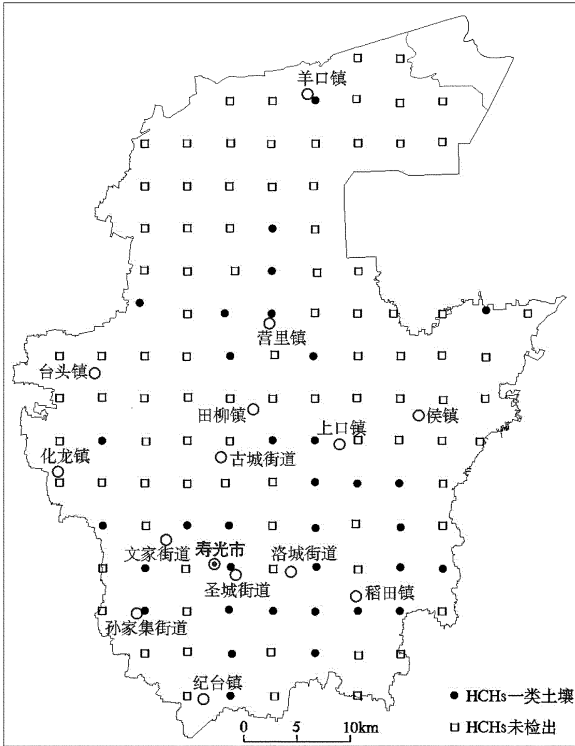


图1 寿光市表层土壤HCHs环境质量点位图

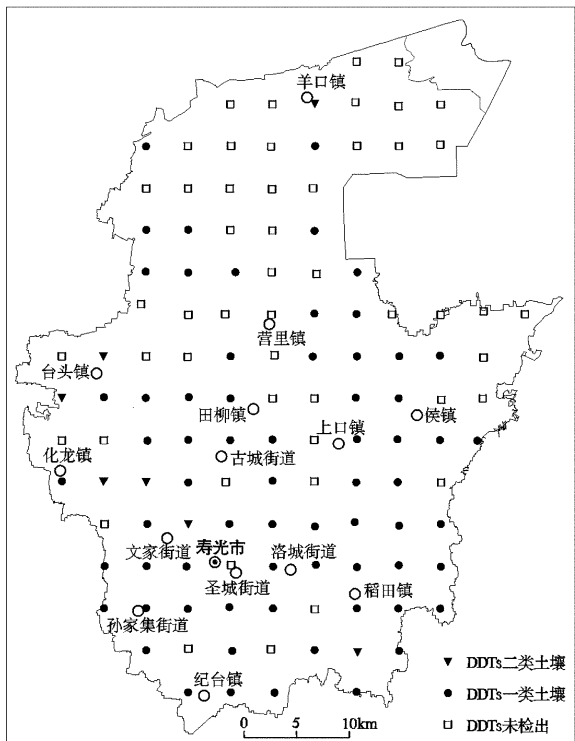


图2 寿光市表层土壤DDTs环境质量点位图

## 4 有机氯农药的来源解析

有机氯农药中各组分在土壤中残留量特征及其相互间的比值变化,可反应有机氯农药在不同土壤环境中的降解、转化及迁移等规律,同时也可推测有机氯农药的使用时间及大致来源<sup>[3]</sup>。

### 4.1 HCHs 来源解析

在中国,工业HCH和林丹是土壤中HCHs的主要来源<sup>[16-17]</sup>。工业HCH是4种HCH异构体组成的混合物,主要包括 $\alpha$ -HCH(60%~70%), $\beta$ -HCH(5%~12%), $\gamma$ -HCH(10%~15%), $\delta$ -HCH(6%~10%)和其他异构体(3%~4%)<sup>[3,8,18]</sup>,杀虫成分为 $\gamma$ -HCH;林丹中主要为 $\gamma$ -HCH,含量达99%以上<sup>[3-4,19]</sup>。

工业HCHs的四种异构体中, $\beta$ -HCH比其他异构体更稳定<sup>[3-4,8,11-16]</sup>。因此在使用过工业HCH的地区,土壤中 $\beta$ -HCH的残留量相对较高<sup>[8,10]</sup>。寿光市检出的34个样点中, $\beta$ -HCH仅有1个采样点检出,说明寿光市曾少量使用过工业级HCH,现多数已降解。

$\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH可判断异构体之间的相互转化及环境中HCHs的来源<sup>[8]</sup>。工业HCHs中 $\alpha$ -HCH与 $\gamma$ -HCH的比值约为4~7,大于或小于这一范围则说明发生了环境变化<sup>[3,8]</sup>。寿光市 $\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH仅有1个采样点检出, $\gamma$ -HCH有12个点检出, $\delta$ -HCH有21点检出,残留量平均值 $\gamma$ -HCH> $\delta$ -HCH> $\alpha$ -HCH> $\beta$ -HCH,可见 $\gamma$ -HCH的12个检出点的 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH小于1,说明这12个点环境发生了变化,有新的 $\gamma$ -HCH源输入(图3),可能使用过林丹。

### 4.2 DDTs 来源解析

工业级DDTs中包括p,p'-DDT(75%)、o,p'-DDT(15%)、p,p'-DDE(5%)和p,p'-DDD(<5%),可见p,p'-DDT是DDTs的主要成分<sup>[3,20]</sup>。p,p'-DDT在好氧条件下氧化降解为p,p'-DDE,在厌氧条件下转化为p,p'-DDD。因此,p,p'-DDD/p,p'-DDE可判断出土壤环境的氧化还原条件<sup>[3,8,21]</sup>。自然环境下DDTs降解为p,p'-DDD和p,p'-DDE,随着时间推移,土壤中p,p'-DDT的含量就越来越少,而降解物p,p'-DDD和p,p'-DDE含量越高,因此,(p,p'-DDD+p,p'-DDE)/p,p'-DDT比值可用来追踪

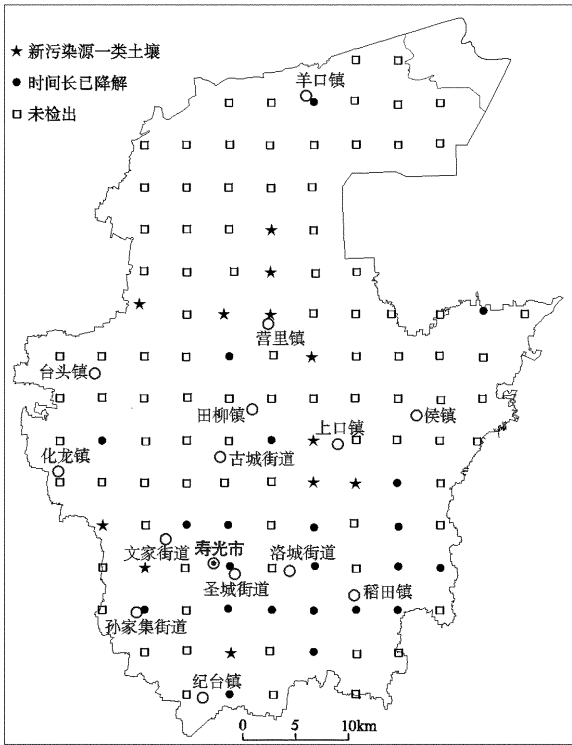


图 3 寿光市表层土壤 HCHs 污染源解析图

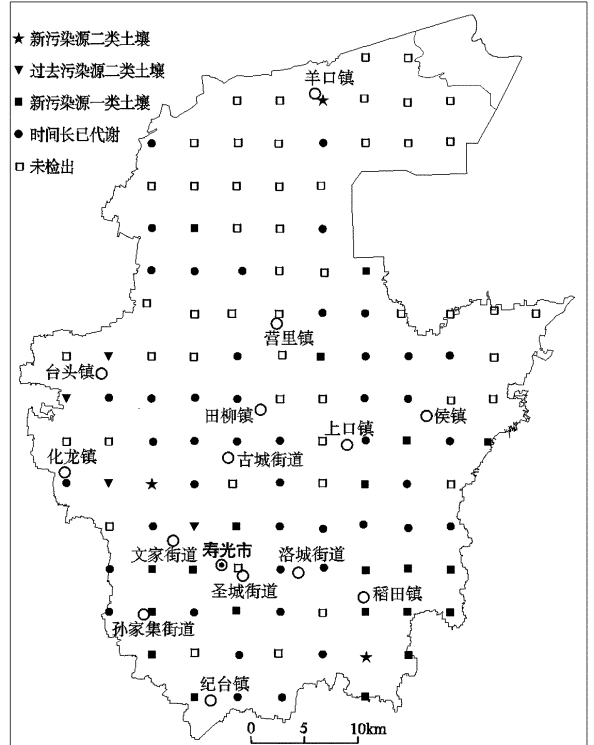


图 4 寿光市表层土壤 DDTs 污染源解析图

是否有新的 DDT 输入<sup>[3,8,12,19]</sup>。(p,p'-DDD+p,p'-DDE)/p,p'-DDT 值大于 1,说明 DDTs 是较早时间前使用的,比值小于 1,说明有新污染源输入<sup>[3,8,15]</sup>。

在检出的 73 个样点当中,p,p'-DDD/p,p'-DDE 比值全部小于 1,说明寿光市土地利用环境为好氧环境。

(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT 比值大于 1 的采样点 49 个,占总采样点数的 39.8%,显示出这些采样点的污染是较早时间前形成的。

(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT 小于 1 的有 24 个采样点,占总采样点数的 19.5%,主要分布在寿光市周边古城街道、文家街道、孙家集街道、纪台镇、圣城街道、侯镇、上口镇、稻田镇及寿光市北部营里镇和羊口镇。上述采样点可能有新输入的 DDTs 污染源,其中 3 个属于二类土壤区,21 个属于一类土壤区(图 4)。

工业 DDT 中,o,p'-DDT 与 p,p'-DDT 的比值大致为 0.2~0.3,三氯杀螨醇中二者比值为 1.3~9.3 或更高<sup>[8]</sup>。所有检出的 DDTs 中,o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值在 0.14~1.45 之间,推断外源 DDTs 可能包含三氯杀螨醇,为工业 DDT 和三氯杀螨醇的混合源。

## 5 结论

(1)寿光市土壤中 HCHs 和 DDTs 均有残留。与山东菏泽、济宁、烟台相比,HCHs 和 DDTs 的残留量均较低,与中国其他地区相比亦偏低,仅 DDTs 稍高于香港土壤和黄淮海地区农田。

(2)根据土壤环境质量评价标准,HCHs 含量全部符合一类土壤标准;DDTs 含量表明一类土壤占 90.41%,二类土壤占 9.59%,二类土壤主要位于寿光市南部区域,分布于台头镇、化龙镇、文家街道、古城街道及稻田镇一带。

(3)寿光市很久前曾少量使用过工业级 HCH,现多已经降解;有 12 个点环境发生了变化,有新的  $\gamma$ -HCH 源输入,可能使用过林丹。

(4)寿光市土地利用环境为好氧环境;39.8%的采样点污染是较早时间前形成的;19.5%的采样点近期可能有新的外源 DDTs 污染输入,新外源可能包含三氯杀螨醇,为工业 DDT 和三氯杀螨醇的混合源。

## 参考文献:

[1] 李洪奎,耿科,赧传源,等.山东省优势大地构造相划分初步方

- 案[J].山东国土资源,2010,26(6):1-6.
- [2] 张增奇,刘明渭,宋志勇,等.山东岩石地层[M].武汉:中国地质大学出版社,1996:1-20.
- [3] 代杰瑞,张杰,喻超,等.山东烟台市土壤中有机氯农药的残留及来源研究[J].地球与环境,2012,40(1):50-56.
- [4] 赵炳梓,张佳宝,周凌云,等.黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留研究(I):表层残留量及其异构体组成[J].土壤学报,2005,42(5):761-768.
- [5] 马瑾,邱兴华,周永章,等.湛江市土壤有机氯农药残留状况及空间分布特征[J].地理学报,2010,65(1):103-112.
- [6] 安琼,董元华,王辉,等.苏南农田土壤有机氯农药残留规律[J].土壤学报,2004,41(3):414-419.
- [7] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2000:1-30.
- [8] 蒋煜峰,王学彤,孙阳昭,等.上海市城区土壤中有机氯农药残留研究[J].环境科学,2010,31(2):409-414.
- [9] 邵学新,吴明,蒋科毅.西溪湿地土壤有机氯农药残留特征及风险分析[J].生态与学报,2006,17(9):1677-1682.
- [10] 王伟,李兴红,陆海,等.银川城市土壤中有机氯农药残留及其潜在风险[J].温州大学学报,2008,29(2):32-37.
- [11] 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.
- [12] 张红艳,高如泰,江树人,等.北京市农田土壤中有机氯农药残留的空间分析[J].中国农业科学,2006,39(7):1403-1410.
- [13] 安琼,董元华,王辉,等.南京地区土壤中有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.
- [14] Wang XJ, Piao X Y, Chen J, et al. Organochlorine pesticides in soil from Tianjin, China [J]. Chmosphere, 2006, 60(9): 1514-1520.
- [15] 章海波,骆永明,赵其国,等.香港土壤研究(IV):土壤中有机氯化合物的含量和组成[J].土壤学报,2006,43(2):220-225.
- [16] 黄焕芳,祁士华,瞿程凯,等.福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评估[J].环境科学,2014,35(7):2691-2697.
- [17] 于新民,陆继龙,郝立波,等.吉林省中部土壤有机氯农药的含量及组成[J].地质通报,2007,26(11):1476-1479.
- [18] 王晶,裴国霞,郝拉柱,等.内蒙古土默川黄灌区表层土壤中HCHs的分布特征及来源解析[J].农业环境科学学报,2016,35(11):2131-2136.
- [19] 刘丽艳.黑龙江流域(中国)土壤中六六六和滴滴涕污染研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007:39-41.
- [20] 龚钟明,王学军,李本纲,等.天津地区土壤中DDT的残留分布研究[J].环境科学学报,2003,23(4):447-451.
- [21] 章海波,骆永明,滕应,等.珠江三角洲地区典型类型土壤中DDT残留及其潜在风险[J].土壤,2006,38(5):547-551.

## Residue Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Soil in Shouguang City of Shandong Province

WEI Caibo

(No.4 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Weifang 261021, China)

**Abstract:** there are residues of HCHs and DDTs in the soil in Shouguang city. The HCHs detection rate is 27.64%, main residues are HCH and HCH, and average residual rate is  $0.65 \times 10^{-9}$  and  $0.50 \times 10^{-9}$  respectively. DDTs detection rate is 59.35%, main residues are p,p'-dde and p,p'-ddt, and the mean residual rate is  $5.21 \times 10^{-9}$  and  $5.20 \times 10^{-9}$  respectively. The residual amount is lower than in most other areas. Only DDTs is slightly higher than the soil in Hongkong and farmland in Huanghuaihai area. According to the soil environmental quality evaluation standard, HCHs belongs to a class of soil, and the soil proportion of DDTs is 90.41%, and the second class soil is 9.56%. Components of HCHs and DDTs residues, shouguang HCHs and DDTs use for a long time, most has the degradation, but there are still parts may be used Lin, parts of the new foreign DDTs contaminated input.

**Key words:** HCHs; DDTs; soil environmental quality; source; Shouguang city