

珠江三角洲地区典型类型土壤中 DDT 残留及其潜在风险^①章海波^{1,2}, 骆永明^{1,2*}, 滕 应¹, 赵其国^{1,2}, 万洪富³

(1 中国科学院南京土壤研究所/香港浸会大学土壤与环境联合开放研究实验室, 土壤与环境生物修复研究中心, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

摘 要: 珠江三角洲地区有机氯农药的残留一直以来受到关注。本研究通过对该地区 30 个采自典型类型土壤剖面的表层样品进行 DDT 的含量和组成分析, 初步揭示了珠江三角洲地区的 DDT 残留情况及其潜在生态风险。研究表明: 珠江三角洲地区 6 种典型类型土壤中, 除滨海砂土外, 其他 5 种土壤都能够检测到 DDT 的存在。DDT 含量在 0.16~32.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 以 *o,p'*-DDT 的检出率最高, 其次为 *p,p'*-DDE。该地区可能存在通过使用三氯杀螨醇带入微量 DDT 的情况。此外, 个别采样点存在低剂量 DDT 的潜在生态风险, 需要做进一步探讨。

关键词: 珠江三角洲; 土壤; 有机氯农药; 三氯杀螨醇; 生态风险

中图分类号: X833

有机氯农药滴滴涕 (DDT) 是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中列出的 12 类持久性有机污染物的一种。鉴于它在环境中的长期残留性、生物蓄积性和高毒性等特征, 我国已经于 1983 年禁止使用。从 1950 年到 1983 年, 我国的 DDT 生产量高达 40 万 t, 占全球 DDT 产量的 20%。在珠江三角洲地区, 从 1972 年到 1982 年的 10 年时间里, 有机氯农药 (包括 DDT) 的年使用量在 7.6 万~10 万 t 之间, 该地区农业用地中的平均使用率在 4.4~6.7 kg/hm^2 ^[1]。DDT 已经在我国被禁止使用, 但以 DDT 为原料的三氯杀螨醇仍在生产并用于白蚁的控制。国家 2003 年实行的化学工业标准 HG3699-2002 和 HG3670-2002 中对工业三氯杀螨醇中 DDT 混合物的含量限制在 5.0 g/kg 以下, 并且禁止用于蔬菜和茶园, 但事实上高于该标准的三氯杀螨醇产品依然存在。Qiu 等^[2]通过对三氯杀螨醇的生产和分布调查发现, 从 1988 年到 2002 年通过三氯杀螨醇带到环境中的 DDT 的量为 8770 t, 并根据利用途径推断在我国华南和华东地区的使用量最大。

珠江三角洲曾经是广东省最重要的农业生产基地, 近 20 年来, 该地区城市化建设快速发展, 许多农业用地被开发为商业用地, 土壤中有有机氯农药在

空间上重新被分配, 使得有机氯农药也存在于一些非农业用地方式下^[3]; 同时, 通过地表径流进入该区域的水体中, 进而对水生态系统和人体健康产生危害效应^[4]。本研究希望通过对该地区典型类型土壤表层 DDT 含量和组成的调查, 了解不同土壤类型对 DDT 残留的影响, 并初步探讨 DDT 在该地区的潜在风险。

1 材料和方法

1.1 样品采集

珠江三角洲地区典型的土壤类型有潴育水稻土、盐渍水稻土、赤红壤、人工堆叠土、滨海盐土和滨海砂土^[5], 其中潴育水稻土是广东省水稻土类中最大的一个亚类, 也是珠江三角洲地区的主要水稻土类型; 盐渍水稻土是沿海岸带围垦种植后形成的土壤类型, 面积不大; 赤红壤多分布在低丘台地, 在珠江三角洲分布的面积仅次于潴育水稻土, 有些也开发成果园等农业用地; 人工堆叠土是在河流冲积物和三角洲沉积物经人工堆叠而成的一种特殊土壤类型, 主要分布在佛山市; 滨海盐土和滨海砂土都是海岸带土壤, 前者属于海陆过渡带的海涂土壤, 后者是海岸沙质堆积物发育而成的土壤。土地利用

^①基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410810) 和中国科学院知识创新工程重点项目 (KZCX3-SW-429-2) 资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 章海波 (1977—), 男, 浙江临安人, 博士研究生, 主要从事区域土壤环境质量与风险评估研究。E-mail: hbzhang@issas.ac.cn

方式有水田、菜地、果园和林灌地等。对不同的土壤类型采集典型剖面, 总共在该地区采集典型剖面 30 个。具体的采样布点参见图 1, 取表层样品用于 DDT 的分析。

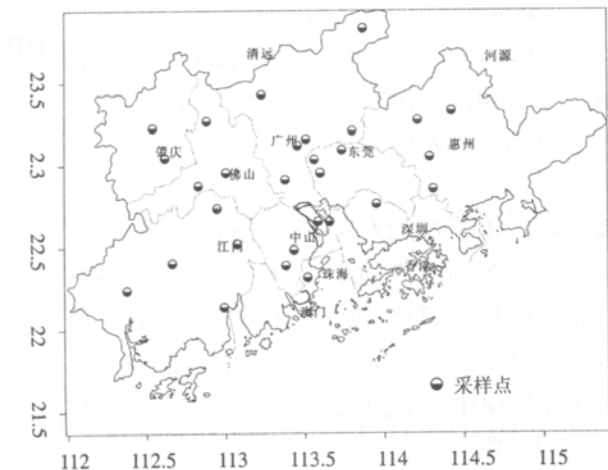


图 1 珠江三角洲典型类型土壤采样点示意图

Fig. 1 Soil sampling locations in the Pearl River Delta (PRD) region

1.2 分析方法

土壤前处理和 DDT 分析方法主要依据参考文献[6]。简述如下: 土壤样品经过冷冻干燥后, 过 60 目筛, 取 10.0 g 土壤装入离心瓶中, 加入 40 ml 正己烷和丙酮 (1:1)。浸泡 12 h, 超声 1 h, 离心 5 min (1500 r/min), 取出上清液重复超声提取 2 次。合并上清液, 旋转蒸发至 10 ml, 加入 2 ml H_2SO_4 , 震荡, 静置分层后, 保留有机相。用 20 g/L Na_2SO_4 溶液清洗有机相。提取液转入硅胶柱中, 再用正己烷清洗, 收集洗脱液并浓缩定容至 1 ml, 用于 GC 分析。

GC 型号为美国瓦里安的 CP-3800, 采用 ^{63}Ni 电子捕获器 (μECD), CP-sil 24CB 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 mm), 初温 120 $^{\circ}C$, 保留 0.5 min, 然后以 10 $^{\circ}C/min$ 的速度升温至 180 $^{\circ}C$, 保留 1 min,

以 15 $^{\circ}C/min$ 的速度升温至 250 $^{\circ}C$, 保持 6 min, 无分流进样 1 μl , 进样口温度为 260 $^{\circ}C$, 检测器为 300 $^{\circ}C$ 。载气为高纯氮气。所测定的化合物采用保留时间定性, 外标法定量。数据的采集和处理系统是瓦里安公司提供 Star Workstation 6.0。方法的检测限在 0.05 ~ 0.1 $\mu g/kg$ 之间, 平均回收率为 77.3%, 标准偏差为 23.0%, 满足痕量化合物的分析要求。对于样品中低于检测限的 DDT 同系物含量, 为便于计算, 采用检测限的一半代替。DDT 的总量 (ΣDDT) 是 4 种同系物 o,p' -DDT, p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD 含量之和。

2 结果和讨论

2.1 珠江三角洲表层土壤 DDT 的残留特征

从检测结果看, 4 种 DDT 的同系物在珠三角土壤表层都能够被检测到, 但检测率有很大的差别 (表 1)。其中, o,p' -DDT 的检出率最大, 为 86.7%; 其次是 p,p' -DDE, 为 60.0%; p,p' -DDD 的检出率最低, 30 个土壤样品中只有 2 个样品检测到 p,p' -DDD 的存在。各个同系物的残留量也有很大的差异。从平均值和最大值来看, o,p' -DDT 的残留量都是最大的, 最高达 30.0 $\mu g/kg$ 。 p,p' -DDT 的检出率虽然不高, 但有 1 个土壤样品的含量达到了 17.6 $\mu g/kg$ 。该地区不同采样点之间 DDT 的含量变异较大, 最高可达 452%, 总量的也达 186%。与仅仅采自农业土壤的 DDT 检测结果^[7]相比, 变异程度要大得多。这可能与 DDT 在土壤中的迁移性相对较弱有关。因此, 残留量主要还是受到过去施用量的影响^[3]。

本次调查结果与其他相关的调查结果的比较参见表 2。尽管这些研究之间的采样和分析方法上会有一些差别, 从而影响数据的可比性, 但总体上仍然可以反映一些趋势。从表 2 中可以看出, 从 1984 年到 2005 年, 珠江三角洲土壤中 DDT 的平均含量

表 1 珠三角典型土壤表层 DDT 的残留特征

Table 1 Residual characteristics of DDT in the typical surface soil of PRD region

DDT	同系物含量 ($\mu g/kg$)			变异系数 (%)	检出限 ($\mu g/kg$)	检出率 (%)
	最小值*	最大值	平均值			
o,p' -DDT	0.03	30.0	2.69	217	0.05	86.7
p,p' -DDT	0.05	17.6	0.71	452	0.1	13.3
p,p' -DDE	0.05	4.06	0.51	159	0.1	60.0
p,p' -DDD	0.03	2.49	0.14	339	0.05	6.7
ΣDDT	0.16	32.8	4.05	186	—	—

● 同系物的最小值均采用检测限的一半, ΣDDT 的最小值是 4 种同系物最小值之和。

表 2 土壤中 DDT 含量的比较

Table 2 Comparison of DDT content in soils

相关研究	采样时间	Σ DDT ($\mu\text{g/kg}$)		参考文献
		平均值	范围	
本研究	2005	4.05	0.16 ~ 32.8	
珠江三角洲土壤	2000	68.5	15 ~ 125	[1]
广东土壤	1984	300	29.2 ~ 701	[5]
东莞土壤	2002	3.49	0.05 ~ 36.33	[3]
香港土壤	2001	0.52	0.04 ~ 5.7	[8]
太湖地区土壤	2000	2.56	0.1 ~ 5.3	[7]
天津土壤	2001	56.0	0.7 ~ 972	[9]
GB15618-1995		500		[10]
Dutch List A		10		[11]

从 300 $\mu\text{g/kg}$ 降到了 4.05 $\mu\text{g/kg}$, 与东莞土壤中的 DDT 含量相当, 比具有严格的农药管理制度的香港地区高许多, 也要略高于 2000 年太湖地区土壤中的检测结果, 但明显低于温带地区的天津土壤。因此, 高温高湿的珠江三角洲气候可能对有机氯农药在土壤中的降解有促进作用^[8]。同我国土壤环境质量标准的一级标准相比较来看, 该地区所有样品均没有超标; 但是与荷兰的基于人体健康风险和生态风险评估基础上得出的目标值 (Dutch List A) 来看, 该地区个别采样点可能存在 DDT 的潜在风险。

2.2 珠江三角洲典型类型土壤中 DDT 残留的差异

本研究供试的该地区 6 种典型土壤中, 只有滨海砂土没有检测到 DDT。该类土壤的典型剖面取自珠江口的龙穴岛。该岛屿的面积原来只有 2 km^2 , 经过 20 多年的围垦, 目前已经扩大至 65 km^2 , 这在珠江口一带较为普遍。这些新近围垦土地的利用大多是在 DDT 被禁用之后, 并且从目前的检测结果看, 新的农业生产并没有带来土壤的 DDT 污染。图 2 是 5 种土壤类型中 DDT 残留情况的比较。从 DDT 的平均含量来看, 潞育水稻土明显要高于其他 4 类土壤, 而其它 4 类土壤中的 DDT 含量比较接近。由于潞育水稻土是该地区最主要的水稻土类型, 因此, 也基本反映了 DDT 主要是运用在水稻土这个事实。赤红壤中的 DDT 可能是由于部分赤红壤开发成为果园、茶园等农业用地而带入。此外, 盐渍水稻土、人工堆叠土和滨海盐土中的 DDT 可能与该地区河流沉积物和海岸带沉积物中含有一定量的随地表水汇入的 DDT 等有机氯农药有关^[1, 4]。

表 3 是珠江三角洲地区典型土壤中的 DDT 组成的分析。DDT (DDD + DDE) 的比值可以近似地

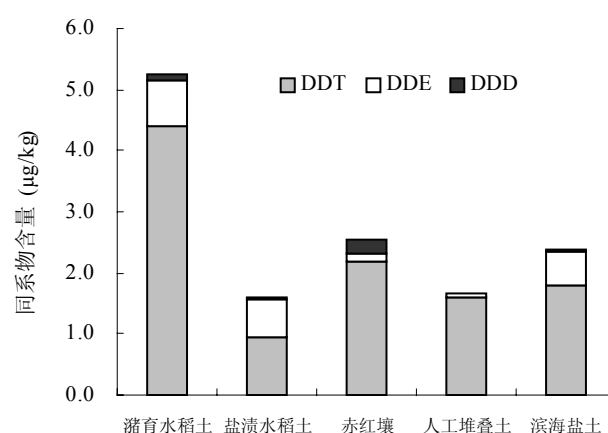


图 2 珠三角典型类型土壤类型 DDT 含量和组成的比较

Fig. 2 Comparison of the contents and compositions of DDT among the typical soil types in the PRD region

反映环境中 DDT 的降解并用来判断是否有新的外源 DDT 进入。本研究中能够检测到 DDT 的 5 种该地区典型类型土壤中的 DDT / (DDE + DDD) 的比值都 > 1, 并且 DDT 的代谢物中以 DDE 为主, 说明 DDT 在土壤中的转化以有氧转化为主, 同时也表明该地区可能有新的外源 DDT 的输入^[12]。但是结合 p,p' -DDE/ p,p' -DDT 和 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值, 我们发现, 对于潞育水稻土和盐渍水稻土, 外源 DDT 不应该是工业 DDT。因为工业 DDT 中的 o,p' -DDT 的比例要小于 p,p' -DDT, 两者的比例大概为 1.0:5.6。而本研究中这两种水稻土的 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 远远大于该比值, 并且从 p,p' -DDE/ p,p' -DDT 的比值 > 1 的情况看, 土壤中的 p,p' -DDT 应该是“老化”了的 DDT^[7-8]。而在环境中, o,p' -DDT 的降解要易于 p,p' -DDT^[2], 因此工业 DDT 的降解

表 3 珠三角典型类型土壤中 DDT 的组成

Table 3 Comparison of the compositions of DDT among the typical soil types in the PRD region

土壤类型	样品数	同系物组成比例		
		DDT / (DDD + DDE)	<i>p,p'</i> -DDE/ <i>p,p'</i> -DDT	<i>o,p'</i> -DDT/ <i>p,p'</i> -DDT
渚育水稻土	16	5.2	7.4	42.0
盐渍水稻土	2	1.5	1.9	2.0
赤红壤	8	6.5	0.5	0.1
人工堆叠土	1	-	0.1	1.0
滨海盐土	1	3.0	-	-

不可能导致土壤中 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 的比值大于工业 DDT 中的该比值。Qiu 等^[13] 在对太湖地区大气中有机氯农药的调查时也发现, *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT 的比值分别高达 6.3 和 1.8, 他们分析认为这可能是与目前内地仍在使用的三氯杀螨醇有关, 因为工业合成的三氯杀螨醇 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 的比值在 7.0 左右, 与他们在空气中检测到的比较吻合。而此前, 也有研究对珠江三角洲大气样品中的有机氯农药进行检测, 发现 DDT/(DDD + DDE) 的比值 > 1, 并且所有监测点中 DDT 的同系物中都是以 *o,p'*-DDT 的比例最高^[14]。

2.3 低剂量 DDT 的潜在风险初探

DDT 作为 12 种持久性有机物的一类, 具有典型的“三致”效应。目前对 DDT 在水生态系统中生物毒性研究得较多, 并且运用一些食物链模型来评估生态风险。据报道, 20 世纪 80 年代印度环境中的 DDT 的浓度分布为: 沉积物 (0.1 mg/kg)、土壤 (0 ~ 3 mg/kg)、蚯蚓 (4.0 mg/kg)、鲟鱼 (0 ~ 3 mg/kg)、梭子鱼 (3.0 mg/kg)、银鳕 (67 mg/kg)、苍鹭 (20 mg/kg)、乌鸦 (51 mg/kg)、秃鹰 (95 mg/kg), 呈现出明显的食物链放大效应^[15]。但由于过去对当地土壤中 DDT 的生物毒性研究较少, 没有基础数据积累。因此, 本研究直接采用了国外通过简单食物链模型计算得到的 DDT 产生次生毒性效应的土壤临界浓度为基准, 初步地探讨珠江三角洲土壤中 DDT 的生态风险^[16]。该模型计算出的对于鸟类消费者的土壤 DDT 最大允许浓度为 11 μg/kg, 对于哺乳动物为 190 μg/kg, 对土壤生物体则为 10 μg/kg。从目前的调查情况来看, 尽管珠江三角洲地区土壤中 DDT 的平均浓度在 4.05 μg/kg, 但有 10% 采样点土壤中的 DDT 含量在 10 μg/kg 以上, 最高为 32.8 μg/kg, 因此对该地区的鸟类和土壤生物可能具有潜在的风险。

3 结论

珠江三角洲地区 6 种典型类型土壤中, 除滨海砂土外, 其他 5 种土壤都能够检测到 DDT 的存在。DDT 含量在 0.16 ~ 32.8 μg/kg 之间, 以 *o,p'*-DDT 的检出率最高, 其次为 *p,p'*-DDE。通过对该地区多个时间段的土壤 DDT 的调查研究比较发现, DDT 在该地区的残留量下降趋势明显。但通过 DDT 的同系物比值法判断认为该地区可能存在通过使用三氯杀螨醇带入微量 DDT 的情况。此外, 尽管该地区土壤中的 DDT 平均含量较低, 但个别采样点仍然存在低剂量 DDT 的潜在生态风险, 需要做进一步研究。

致谢: 本文得到中国科学院研究生科学与社会实践资助专项 (创新研究类) 的资助; 中国科学院南京土壤研究所黄标研究员、赵永存助理研究员和广东省生态环境与土壤研究所杨国义副研究员协同采集土壤样品; 在此深表谢意。

参考文献:

- [1] Fu JM, Mai BX, Sheng GY, Zhang G, Wang XM, Peng PA. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. *Chemosphere*, 2003, 52: 1411-1422
- [2] Qiu XH, Zhu T, Yao B, Hu JX, Hu SW. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 4385-4390
- [3] 张天彬, 饶勇, 万洪富, 杨国义, 夏运生. 东莞市土壤中有机氯农药的含量及其组成. *中国环境科学*, 2005, 25 (增刊): 89-93
- [4] 麦碧娴, 林峥, 张干, 盛国英, 闵育顺, 傅家谟. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究—多环芳烃和有机氯农药的分布及特征. *环境科学学报*,

- 2000, 20 (2): 192–197
- [5] 广东省土壤普查办公室编著. 广东土壤. 北京: 科学出版社, 1993
- [6] 高军, 长江三角洲典型污染农田土壤多氯联苯分布、微生物效应和生物修复研究 (博士学位论文). 杭州: 浙江大学, 2005
- [7] Feng K, Yu BY, Ge DM, Wong MH, Wang XC, Cao ZH. Organo-chlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region. *Chemosphere*, 2003, 50: 683–687
- [8] Zhang HB, Luo YM, Zhao QG, Wong MH, Zhang GL. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils. *Chemosphere*, 2006, 63: 633–641
- [9] Tao S, Xu FL, Wang XJ, Liu WX, Gong ZM, Fang JY, Zhu LZ, Luo YM. Organochlorine Pesticides in Agricultural Soil and Vegetables from Tianjin, China. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 2494–2499
- [10] 国家环境保护总局. 土壤环境质量标准 (GB15618-1995). 北京: 中国标准出版社, 1996
- [11] VROM. Circular of target values and intervention values for soil clean up No 39. Ministry for Housing, Spatial Planning and Environmental Protection. Report nr 2000
- [12] Heberer T, Dunnbier U. DDT metabolite bis (chlorophenyl) acetic acid: the neglected environmental contaminant. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 2346–2351
- [13] Qiu XH, Zhu T, Li J, Pan HS, Li QL, Miao GF, Gong JC. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 1368–1374
- [14] 刘国卿, 张干, 李军, 彭先芝, 祁士华. 利用 SPMD 技术监测珠江三角洲大气有机氯农药. *环境科学研究*, 2004, 17 (6): 1–5
- [15] Bro-Rasmussen F. Contamination by persistent chemicals in food chain and human health. *The Science of the Total Environment*, 1996, 188 (Suppl.1): 45–60
- [16] Jongbloed RH, Traas TP, Luttik R. A probabilistic model for deriving soil quality criteria based on secondary poisoning of top predators II. Calculations for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and cadmium. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1996, 34: 279–306

DDT Residual in the Typical Soil Types of Pearl River Delta Region and Its Potential Risk

ZHANG Hai-bo^{1,2}, LUO Yong-ming^{1,2}, TENG Ying¹, ZHAO Qi-guo^{1,2}, WAN Hong-fu³

(1 *Soil and Environmental Bioremediation Center of Institute of Soil Science, CAS, Soil and Environment Joint Open*

Laboratory, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Nanjing 210008, China;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3 Guangdong Institute of Eco-environment and Soil Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The residual of organochlorine pesticides in the environmental medium of Pearl River Delta (PRD) has attracted much attention in recent years. Thirty surface soil samples from the typical soil types of the PRD were selected to measure the contents of DDT and its metabolic compounds in this study. The objective was to determine the DDT residual in the soils at a regional scale and to assess the potential risk preliminarily. The results indicated that DDT can be detected in all typical soil types except for the littoral sandy soil. Total content of DDT in the soils ranged from 0.16 $\mu\text{g/kg}$ to 32.8 $\mu\text{g/kg}$, and *o,p'*-DDT was the predominant compound among the four homolog. Trace amount of DDT was assumed to be sourced from the dicofol in this region. In addition, potential secondary poisoning of top predator might be caused by the low content of DDT of the soil in some sampling locations. Therefore, further researches are suggested to evaluate the probability of the risk.

Key words: Pearl River Delta, Soil, Organochlorine pesticides, Dicofol, Ecological risk