

# 珠三角典型区域土壤有机氯农药 (OCPs) 多元统计分析<sup>①</sup>

## ——以佛山市顺德区为例

马瑾<sup>1,2</sup>, 周永章<sup>1</sup>, 张天彬<sup>2</sup>, 高原雪<sup>2</sup>, 罗薇<sup>2</sup>, 万洪富<sup>2</sup>

(1 中山大学地球科学与地球资源研究中心, 广州 510275; 2 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

**摘要:** 选取位于珠江三角洲的佛山市顺德区作为研究对象, 分析了 26 个代表性土壤样品中的 17 种有机氯农药 (OCPs) 的含量, 并对其来源进行分析。结果显示, 17 种 OCPs 在 26 个土壤样品中均有不同程度的检出, 个别有机氯农药的检出率达到 100%。六六六异构体中  $\beta$ -HCH 的残留量最高, 可能与  $\beta$ -HCH 的结构有关。另外, 可能有新的  $\gamma$ -HCH 进入土壤环境。六六六和滴滴涕残留较普遍, 但残留量均未达到污染水平。根据分析, 土壤中滴滴涕农药主要是过去施用农药的残留, 近期没有新的滴滴涕农药进入土壤环境。通过主成分分析可以从除七氯环氧化物、硫丹 I、p,p'-DDD 和 p,p'-DDT 之外的 13 种有机氯农药中提取出两个主成分, 总方差解释量达到了 92.28%。第一主成分主要包括了  $\alpha$ -HCH、七氯、艾氏剂、p,p'-DDE、 $\delta$ -HCH、硫丹 II 等 6 种农药, 这 6 种农药之间有着明显的相关性; 第二主成分主要包括狄氏剂。

**关键词:** 珠江三角洲; 土壤; 有机氯农药; 持久性有机污染物; 来源

**中图分类号:** X171

珠江三角洲地区 (Pearl River Delta area, PRD) 是我国经济发展最快的区域之一, 但在发展经济的过程中也造成了严重的环境污染, 这引起了环境学者的高度关注<sup>[1-5]</sup>, 有机氯农药 (organochloro pesticides, OCPs) 也是备受关注的污染物之一<sup>[6-7]</sup>。OCPs 曾在世界各国被广泛使用, 后因其高残毒性于 20 世纪 70 年代初在全球范围被禁止使用。我国也曾大量施用 OCPs, 尤其是珠江三角洲地区, 地处南亚热带, 气温较高, 病虫害高发, OCPs 更是被频繁、大量地施用, 虽然我国于 1983 年全面禁止使用 OCPs<sup>[8]</sup>, 但由于其化学性质稳定, 不易降解, 大量残留在包括土壤在内的各种环境介质中。

### 1 研究区概况

佛山市顺德区位于珠江三角洲中部 (东经 113°00' ~ 113°30'; 北纬 22°40' ~ 23°00'), 面积 806.5 km<sup>2</sup>。由西江、北江汇合形成的海陆混合沉积的三角洲, 地势平坦, 水网纵横, 水陆面积比为 4 : 6, 河流有西江、北江干流、支流 16 条, 共长 210 km, 内河河涌 164 条, 总长 755.7 km, 河流水域面积 103.2 km<sup>2</sup>。季风气

各季盛行风向不同。主要土壤类型有菜园土、水稻土、堆叠土、赤红壤等。

### 2 材料与方法

#### 2.1 布点原则

根据研究区农业生产布局、土地利用类型、灌溉水类型、土壤类型来确定采样点, 考虑技术力量与财力条件, 重点布设在具有代表性的地方。

#### 2.2 采样方法

采集 0 ~ 20 cm 表层土壤, 采用多点取样混合成一个代表样的办法, 每个代表样最终取样 1 kg, 多出的部分采用四分法弃去, 土壤样品置于布袋中, 并置于冰箱中低温保存。每个样品在采集过程中, 都采用了全球定位系统 (GPS) 定位, 共采集土壤样品 26 个。

#### 2.3 分析方法

分析前, 将土壤样品从冰箱中取出, 于低温下风干, 用玛瑙研钵研磨后过 60 目筛。准确称取土样 20 g 于索式抽滤筒中, 在 250 ml 平底烧瓶中加入 200 ml 二氯甲烷、2 g 经活化的铜片以及回收率指示物, 在

<sup>①</sup>基金项目: 国土资源部农业地质与生态地球化学调查项目 (基[2005]011-16)、广东省科技厅重大专项攻关项目 (2004A3030800, 2005A30402006, 2002C3201) 和广东省自然科学基金研究团队项目 (06202438) 资助。

作者简介: 马瑾 (1978—), 男, 山西洪洞人, 讲师, 博士研究生, 主要从事环境地球化学与环境质量研究。E-mail: mj3140@163.com

调节为 22 °C, 回流速度控制在 5 ~ 6 次/h。将提取液置于旋转蒸发仪上浓缩至 1 ml, 加入 10 ml 正己烷转换剂, 再浓缩至 1 ~ 2 ml。层析柱为过硅胶/氧化铝 (2 : 1), 净化柱为进口层析柱 (内径 1 cm), 采用正己烷湿法装柱, 由下至上依次为硅胶 12 cm, 氧化铝 6 cm, 无水硫酸钠 2 cm。先用 15 ml 正己烷淋洗出烷烃类化合物, 再用 70 ml 二氯甲烷/正己烷 (3 : 7 v/v) 淋洗出多环芳烃。淋洗液经正己烷转换溶剂后, 用高纯氮气吹至 0.2 ml, 加入内标物进行定量分析 OCPs 含量。所测 17 种有 OCPs 分别为  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、七氯、艾氏剂、七氯环氧化物、硫丹 I、硫丹 II、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、硫丹硫酸盐、甲氧滴滴涕。其中, DDT、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯等是首批被列入《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》, 被严格限制或禁止生产和使用的持久性有机污染物。HCH 是被美国国家环保局确定的 129 种优先控制污染物之一。随着对 OCPs 研究的不断深入,

硫丹 I、硫丹 II、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、甲氧滴滴涕等也日益引起人们的重视, 因此也被列入本次研究范围。

## 2.4 色谱条件

采用 SHIMADZU GC-2010 气相色谱仪 (岛津公司), ECD 检测器, DB-5 弹性石英毛细管柱。载气和补充气均为高纯 N<sub>2</sub>。程序升温: 始温 100 °C 保持 1 min, 再以 4 °C/min 的速率升温至 290 °C, 保持 10 min。采用内标法峰面积定量样品中目标化合物的含量。进样口温度 260 °C, 不分流进样, 进样量为 1  $\mu$ l, 检测器温度 310 °C。采用内标法定量。

## 2.5 统计分析方法

数据统计分析采用 APSS13.0 进行。

## 3 结果与分析

### 3.1 土壤 OCPs 含量

顺德区土壤 OCPs 含量统计分析结果见表 1。

表 1 顺德区土壤 OCPs 含量统计 ( $\mu$ g/kg)

Table 1 Descriptive statistics of OCPs contents in soils of Shunde

化合物	最大值	最小值	平均值	标准差	检出率 (%)
$\alpha$ -HCH	1.37	ND	0.25	0.32	84.62
$\beta$ -HCH	4.67	ND	0.67	0.94	84.62
$\gamma$ -HCH	0.76	ND	0.19	0.17	84.62
$\delta$ -HCH	0.77	ND	0.10	0.19	46.15
七氯	0.50	ND	0.11	0.15	57.69
艾氏剂	2.62	0.43	0.90	0.53	100.00
七氯环氧化物	0.13	ND	0.02	0.03	46.15
硫丹 I	0.82	ND	0.05	0.16	34.62
硫丹 II	15.12	ND	1.73	3.36	96.15
狄氏剂	0.31	ND	0.06	0.08	50.00
异狄氏剂	0.77	ND	0.16	0.17	88.46
异狄氏剂醛	0.76	ND	0.14	0.18	80.77
p,p'-DDE	26.61	ND	1.32	5.16	96.15
p,p'-DDD	0.45	ND	0.03	0.09	15.38
p,p'-DDT	0.35	ND	0.04	0.07	26.92
硫丹硫酸盐	71.01	ND	4.13	14.20	61.54
甲氧滴滴涕	5.11	ND	1.59	1.67	73.08

注: ND 表示未检出。

从表 1 可以看出, 艾氏剂的检出率最高 (100.00%), 其次是硫丹 II (96.15%), 还有 5 种化合物检出率在 80% 以上, 分别是  $\alpha$ -HCH (84.62%)、 $\beta$ -HCH (84.62%)、 $\gamma$ -HCH (84.62%)、异狄氏剂 (88.46%)

和异狄氏剂醛 (80.77%), p,p'-DDD 的检出率最低 (15.38%)。由此可知, OCPs 在顺德土壤环境中有着广泛的分布, 尤以艾氏剂、硫丹 II、 $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、异狄氏剂和异狄氏剂醛等 7 种化合物最为突

出。

根据持久性有机污染物斯德哥尔摩公约, HCH和 DDT等OCPs是重点研究和监控的对象, 过去 30 多年间, 我国累计施用HCH和DDT达到约 500 万 t<sup>[9]</sup>, 对土壤环境造成了严重污染。下面结合本次研究的情况对上述两种有机氯农药进行讨论。

HCH有 4 种异构体, 分别是 $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH和 $\delta$ -HCH, 由于各异构体的结构不同, 导致其在环境中的行为也不同。Kristine等<sup>[10]</sup>的研究认为 HCH 4 种异构体在环境种的降解速度依次为 $\alpha$ -HCH $>$  $\gamma$ -HCH $>$  $\delta$ -HCH $>$  $\beta$ -HCH,  $\beta$ -HCH降解速度最慢。本研究结果 HCH 4 种异构体的平均含量由低到高依次为 $\delta$ -HCH $<$  $\gamma$ -HCH $<$  $\alpha$ -HCH $<$  $\beta$ -HCH, 在一定程度上印证了 Kristine等的研究结果。另外, 有研究认<sup>[11]</sup>为,  $\gamma$ -HCH在一定条件下可以转化为 $\alpha$ -HCH,  $\alpha$ -HCH在一定条件下又可以转化为 $\beta$ -HCH。这恰好可以对本研究中 $\gamma$ -HCH、 $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH含量依次升高作出解释。另外, HCH的变构体中,  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH比值一般在 4~7 之间, 大于或小于这个范围, 都说明存在环境变化的因素<sup>[12]</sup>, 如果 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH的比值接近于 1, 则意味着有新的 $\gamma$ -HCH输入<sup>[13]</sup>。本次研究结果显示,  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH的比值的平均值为 1.14, 远 $<$ 4, 说明研究区HCH同系物之间由于外界环境(如温度、湿度、光照等)的变化已发生了明显的转化, 同时该比值非常接近 1, 提示可能有新的 $\gamma$ -HCH进入研究区土壤环境。我国土壤环境质量标准(GB15618-1995)中对HCH的规定, 一级土壤标准限量为 50 ug/kg, 本研究的结果并未超出此标准, 因此, 研究区土壤并未受到HCH的污染。

You等<sup>[14]</sup>的研究认为, DDT在环境中可转化为DDD和DDE, 其中DDE是主要的降解产物, DDD很少。本研究中DDT、DDE、DDD的平均含量分别为 0.07、0.09 和 5.15 ug/kg, 这可以从You等<sup>[14]</sup>的研究结果得到解释。由于DDT可以转化为DDD和DDE, 因此随着时间的推移, DDT在环境中的含量会逐渐降低, 而DDE和DDD的含量会逐渐升高<sup>[15]</sup>。DDT/ $\Sigma$ DDT可以用来判断是否有新的DDT进入环境, 若DDT/ $\Sigma$ DDT $>$ 0.5, 则认为有新的DDT进入环境<sup>[16]</sup>。本次研究中DDT/ $\Sigma$ DDT=0.013, 远远 $<$ 0.5, 所以可以认为顺德近期没有新的DDT污染物进入环境, 土壤中DDT主要为之前施用农药的残留。我国土壤环境质量标准(GB15618-1995)中对DDT的规定, 一级土壤标准限量为 50 ug/kg, 本次研究所测试的土壤样品中DDT含量均未超过此标准, 所

以研究区土壤虽然仍有DDT残留, 但并未达到污染水平。

土壤中残留的OCPs还会通过挥发、扩散等途径对大气、地表水甚至地下水造成污染, 对此还需做更深入的研究。由于包括OCPs在内的有机污染物有着较高的生物有效性和食物链放大效应<sup>[17]</sup>, 故即使是其在环境中含量很低也应该引起足够的重视。而本次研究中 17 种OCPs均有不同程度的检出, 且部分OCPs残留量还处于较高水平, 提示存在一定的生态风险。

### 3.2 因子分析

在科研工作中, 存在非常多有价值的信息, 但过于繁杂的信息会给分析带来很大的困难, 这时就有必要对数据进行简化(即降维)。因子分析(factor analysis)可以从多变量中选择少数几个综合独立的新变量, 来反映原来的多变量所包含的大部分信息。该方法也广泛运用在多种研究中<sup>[18-19]</sup>。

由于七氯环氧化物、硫丹 I、p,p'-DDD 和 p,p'-DDT 等 4 种组分检出率低, 数据极少, 无法与其他组分同时进行因子分析, 故本文利用 SPSS13.0 对 26 个土壤样品中剩余 13 种 OCPs 进行了因子分析, 分析结果见表 2。

通过因子分析可得因子成分矩阵(表 3)如下:

$$Z_1 = 0.943\alpha\text{-HCH} - 0.948 \text{七氯} - 0.944 \text{艾氏剂} + 0.997 \text{p,p'-DDE} + 0.939 \text{异狄氏剂} + 0.974 \text{硫丹 II}$$

$$Z_2 = 0.983 \text{狄氏剂}$$

因子分析表明原来 13 个变量反映的信息可以集中以两个主成分来反映, 总方差解释量达 92.28%, 而第一主成分方差解释量达到了 66.61%, 说明第一主成分能够反映大部分的信息。从因子成分矩阵可以看出各化合物在主成分上的载荷,  $\alpha$ -HCH、七氯、艾氏剂、p,p'-DDE、异狄氏剂、硫丹 II 在第一主成分上有高载荷, 第一主成分所包含的信息较为复杂, 说明研究区存在某种主要的 OCPs 释放源, 这与当地施用 OCPs 的历史有关, 但具体农药品种以及施用历史还需要做进一步的调查研究加以证实。狄氏剂在第二主成分上有高载荷, 第二主成分主要反映了一种 OCPs 的分布特征, 属于“单变量因子”, 对于因子分析已不再具有实用价值。

从表 4 可以看出, 由因子分析得出的主成分 1 所包含的  $\alpha$ -HCH、七氯、艾氏剂、p,p'-DDE、异狄氏剂、硫丹 II 等组分之间均有着显著的相关性, 说明这 6 种组分之间关系密切, 这也在一定程度上印证了因子分析的结果。



## 4 结论

(1) OCPs 在顺德土壤环境中有着广泛的残留分布。17 种 OCPs 的组分均有不同程度的检出 (15.38% ~ 100.00%), 其中包括我国已禁止使用 20 多年的 DDT 和 HCH 等高毒高残留农药。

(2) 部分 OCPs 在土壤中的含量还处于相当高的水平, 如硫丹硫酸盐最高含量达到了 71.01 ug/kg。

(3) 目前可能仍有新的 HCH 进入土壤环境, 而 DDT 主要来自于过去施用农药的残留。

(4) 因子分析表明, 存在某种因素对研究区土壤 OCPs 残留贡献最大, 很可能与当地农业生产施用某种农药历史有关。

### 参考文献:

- [1] Qi SH, Zhang G, Li J. Dry and wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in April-June 2001 in the Pearl River Delta, South China // Abstract on the 3rd Asia-Pacific Symposium on Environmental Geochemistry. Guangzhou, China: Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, 2001: 91
- [2] Zhang Z, Dai M, Hong H. Dissolved insecticides and polychlorinated biphenyls in the Pearl River Estuary and South China Sea. *Journal of Environment Monitor*, 2002, 4(6): 922-928
- [3] Li JT, Qiu JW, Wang XW, Zhong Y, Lan CY, Shu WS. Cadmium contamination in orchard soils and fruit trees and its potential health risk in Guangzhou, China. *Environmental Pollution*, 2006, 143: 159-165
- [4] Fu JM, Mai BX, Sheng GY, Zhang G, Wang XM, Peng PA, Xiao XM, Ran R, Cheng FZ, Peng XZ, Wang ZS, Tang UW. Persistent organic pollutants in environment of Pearl River Delta, China: An overview. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1411-1422
- [5] Luo XJ, Mai BX, Yang QS, Fu JM, Sheng GY, Wang ZS. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and Organochlorine pesticides in water columns from Pearl (Zhujiang) River and Macao harbor in the Pearl River Delta, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48: 1102-1115
- [6] Zhang G, Parker A, House A. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere*, 2002, 36(17): 3671-3677
- [7] Hong HS, Chen WQ, Xu L. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39:376-382
- [8] 华小梅, 江希流. 我国农药环境污染与危害的特点及控制对策. *环境科学研究*, 2000, 13(3): 40-43
- [9] 杨嘉谟, 王斌, 苏青青. 长江武汉段水体悬浮物中有机氯农药的残留状况. *环境科学研究*, 2004, 17(6):27-29
- [10] Kristine LW, Elin MU, Hites RA. Different toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexanes isomers. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(15): 2197-2207
- [11] 陈伟琪, 洪华生, 张路平, 徐立, 王新红, 洪丽玉. 闽江口—马祖海域表层沉积物中有机氯污染的残留水平与分布特征. *海洋通报*, 2000, 19(2): 53-58
- [12] Kim SK, Oh JR, Shim WJ. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal area of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45: 268-279
- [13] Willett KL, Ulrich EM, Hites RA. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environment Science & Technology*, 1998, 32(15): 2197-2207
- [14] You G, Sayles GD, Kupferle MJ, Kim IS, Bishop PL. Anaerobic DDT biotransformation: Enhancement by application of surfactants and low oxidation potential. *Chemosphere*, 1996, 32(11): 2269-2284
- [15] Li H, Fu YZ, Zhou CG. Distribution characteristics of organochlorine pesticides and PCBs in the surface sediments in Dalian Bay and Jinzhou Bay. *Marine Environmental Science*, 1998, 17: 73-76
- [16] Adrian Covaci, Carmen Hura, Paul Schepens. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania. *Sci. Total Environ.*, 2001, 280(1): 143-152
- [17] Reid BJ, Jones KC, Semple KT. Bioavailability of persistent organic pollutants in soil and sediments—A perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environment Pollution*, 2000, 108:103-112
- [18] Smirnov A, Abrajano TA Jr. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of lake Erie, Part 1. Spatial distribution, transport and deposition. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1813-1828
- [19] Pena-mendes EM, Astorga-Espana MS, Garcia-Montelongo FJ. Interpretation of analytical data on N-Alkanes and poly-nuclear aromatic hydrocarbons in Arbacia Lixula from the coasts of Tenerife (Canary Island, Spain), by multivariate data analysis. *Chemosphere*, 1999, 39: 2259-2270

## Residues of OCPs in Soils of Typical Area of Pearl River Delta, South China

——A Case Study in Shunde, Foshan City

MA Jin<sup>1,2</sup>, ZHOU Yong-zhang<sup>1</sup>, ZHANG Tian-bin<sup>2</sup>, GAO Yuan-xue<sup>2</sup>, LUO Wei<sup>2</sup>, WAN Hong-fu<sup>2</sup>

( 1 Center for Earth Environment and Resources, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2 Guangdong Institute of Eco-environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China )

**Abstract:** The contents and sources of 17 organochlorine pesticides (OCPs) were studied in 26 representative soils in Shunde region, Foshan City, the Pearl River Delta. The result showed that 17 types of OCPs were detectable in all soil samples. HCHs and DDTs residues could be detected but were lower than the corresponding limits in the National Soil Environment Quality Standard. Residue content of  $\beta$ -HCH was the highest in HCHs, which was attributed to its structure. There might be new  $\gamma$ -HCH coming into soil recently. It seemed no new source for DDTs. Two principal components were extracted from 13 components by Principal Component Analysis, accounting for 92.28% of the 17 OCPs tested. The first principal component was composed of  $\alpha$ -HCH, heptachlor, aldrin, p,p'-DDE,  $\delta$ -HCH and endosulfanII, and the second one was mainly of dieldrin.

**Key words:** Pearl River Delta, Soil, OCPs, POPs, Sources