

不同种源延胡索及土壤中有机氯农药残留特征及安全评价^①

刘雷¹, 戚特¹, 赵丰¹, 吕洁¹, 张行¹, 陈华华¹, 祁俊生², 陈书鸿^{1*}

(1 重庆三峡学院环境与化学工程学院, 重庆万州 404100; 2 三峡库区水环境演变与污染防治重点实验室, 重庆万州 404100)

摘要:以万州、开县实验基地土壤和 9 个种源延胡索为研究对象, 使用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测了土壤和延胡索中有机氯农药(OCPs)残留量, 分析其残留特征和生态安全。结果表明: 在土壤和延胡索样品中均检出了滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs), DDTs 的检出率分别为 100% 和 83.3%, HCHs 的检出率分别为 72.2% 和 100%。DDTs 和 HCHs 残留量具有较大的离散性和一定的区域差异性。在土壤样品中, 检出率较高的是 4,4'-DDE 和 α -HCH, 分别为 100% 和 66.7%。4,4'-DDE 和 α -HCH 是 OCPs 残留的主要成分。在延胡索样品中, 检出率较高的是 α -HCH、4,4'-DDE 和 β -HCH, 分别为 100%、77.8% 和 55.6%, 3 种成分占 OCPs 残留量的 73.7%。延胡索对 α -HCH 和 4,4'-DDE 有很强的生物富集作用, 富集因子分别约为 1.8 和 0.65。实验基地土壤 OCPs 残留符合《土壤环境质量标准》二级标准, 属于尚清洁水平, 延胡索的 OCPs 残留量符合《药用植物及制剂外经贸委绿色行业标准》。

关键词:延胡索; 土壤; 有机氯农药残留; 残留特征; 安全评价

中图分类号: X53 文献标识码: A

有机氯农药(OCPs)是持久性有机污染物, 在土壤中残留时间长, 并可通过生物链富集在动植物体内, 而且在人体内可引起积蓄性中毒^[1-3]。虽然我国已禁用 OCPs 30 余年, 但其挥发性低, 化学性质稳定, 不易分解, 至今仍能在土壤、生物体内检出 OCPs 残留^[3]。我国是中药材生产大国, 由于中药材的种植期较长, 尤其是根类药材更易受到 OCPs 的污染^[4-5], 由此引起的中药材质量下降已成为制约我国中药材走向国际市场的“瓶颈”^[6]。《中华人民共和国药典》(2000 年版)^[7]首次规定了 9 种 OCPs 残留的检测方法, 并对甘草、黄芪等少数药材品种规定了 OCPs 残留的限量标准, 但对其余药材均未提出限量要求。

延胡索为大宗常用中药, 是国内许多著名中成药的主要原料, 现已经实现了大面积人工种植^[8]。据文献报道, 目前仍然在延胡索中检出了 OCPs 残留^[6,9-11]。延胡索在三峡库区已经具有一定的种植规模, 为了进一步加强规范化生态种植, 提高中药材质量, 本课题组从浙江、安徽、陕西等地引种了延胡索, 在重庆万州和开县建立了实验种植基地。这两个基地在三峡库区具有一定的典型代表性, 通过试验种植, 可以为三

峡库区推广延胡索种植提供科学依据。但是目前对三峡库区土壤中农药残留的调查和研究还不够, 仍然不清楚其 OCPs 残留的状况和分布、组成特征, 以及土壤环境质量是否安全^[12-13]。因此, 本文以两个实验基地引种的延胡索和土壤为研究对象, 采用超声波辅助提取技术及固相萃取分离技术, 使用毛细柱气相色谱仪(ECD 检测器)检测了六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)残留量, 分析其残留状况和组成特征, 并结合相关标准和方法予以安全评价, 以期对延胡索的质量监控和生态种植提供科学依据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

7890A 气相色谱仪(ECD 检测器)(美国安捷伦公司); TDZ5-WS 型多管架自动平衡离心机(湖南赛特湘仪离心机仪器有限公司); THZ-82 型恒温振荡器(国华企业); MTH-2800D 型氮吹仪(天津奥特赛恩斯仪器有限公司); SB-5200DTN 型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司); CP225D 型分析天平(德国 Sartorius 公司); DZF-6050MBE 型电热恒温真空

基金项目:重庆市应用开发计划项目(cstc2014yykfA110024)、三峡库区水环境演变与污染防治重点实验室基金项目(WEPKL2012MS-06)和重庆三峡学院大学生创新计划项目(国家级 201610643002)资助。

* 通讯作者(shchen1975@163.com)

作者简介:刘雷(1992—),男,山西吕梁人,硕士研究生,主要研究方向为环境生态学。E-mail:1318168502@qq.com

干燥箱(上海博讯实业有限责任公司)。

α -HCH、 γ -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、4,4'-DDE、4,4'-DDD、0,4'-DDT、4,4'-DDT 等 8 种有机氯标准品购于国家标准物质销售中心;弗罗里硅土小柱购于广州泛宏贸易有限公司;石油醚、正己烷、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、氯化钠、硫酸钠均为分析纯;高纯氮气购于万州衡山氧气厂。

1.2 材料样品及预处理

万州实验基地地处 108°27'06" E, 30°45'26" N, 海拔约 400 m, 属亚热带湿润型季风气候, 年平均降雨量约 1 000 ~ 1 300 mm。土壤有机质 18.35 g/kg, 全氮 1.23 g/kg, 水解氮 12.58 mg/kg, 速效钾 50.34 mg/kg, 有效磷 11.34 mg/kg, pH 6.5。开县实验基地地处 108°25'38" E, 31°17'23" N, 海拔约 700 m, 属亚热带湿润型季风气候, 年平均降雨量约 1 000 ~ 1 300 mm。土壤有机质 27.65 g/kg, 全氮 0.24 g/kg, 水解氮 9.51 mg/kg, 速效钾 76.54 mg/kg, 有效磷 21.91 mg/kg, pH 7.0。

本研究在万州和开县实验基地划片种植了 9 个不同种源的延胡索, 种源地分别为: 重庆市开县大德镇(重庆大德)、重庆市开县郭家镇(重庆郭家)、陕西省汉中市周家山镇(陕西周家山)、安徽省芜湖县花桥镇(安徽花桥)、浙江省磐安县新渥镇(浙江新渥)、浙江省磐安县尚湖镇(浙江尚湖)、浙江省磐安县仁川镇(浙江仁川)、浙江省东阳市千祥镇(浙江千祥)、江苏省通州区张芝山镇(江苏张芝山)。

在每个种源片区, 按照 S 形曲线采集延胡索块茎样品 20 个, 均匀混合作为 1 个样品, 按“基地名+种源地”分类标记。在实验室洗净, 晾干, 70℃烘干, 用植物粉碎机粉碎, 过 60 目筛, 备用。

土壤样品采集点同延胡索样品, 深度约 10 ~ 15 cm, 为延胡索块茎生长区, 用塑料自封袋包装带回实验室, 标记同前。在实验室中将土壤样品自然风干后研磨, 过 60 目筛, 备用。

1.3 OCPs 残留提取及分离净化

精密称取延胡索样品 1.000 g(平行 3 个样品), 装于 100 ml 具塞锥形瓶中, 加入 10 ml 去离子水和 20.0 ml 丙酮浸泡过夜。超声处理 30 min, 加入 6 g 氯化钠和 15 ml 二氯甲烷, 超声 15 min, 静置, 离心, 将有机相移入 100 ml 具塞锥形瓶中, 向锥形瓶中加入适量的无水硫酸钠, 静置 3 h。将上清液置于氮吹仪上浓缩, 1 ml 正己烷溶解残渣。

用 10 ml 正己烷活化弗罗里硅土小柱(1 g 无水硫酸钠、5 g 弗罗里硅土、1 g 无水硫酸钠), 将提取液倾倒入柱内过柱, 用 10 ml 正己烷-乙酸乙酯(85 : 15,

V/V)淋洗小柱, 将淋洗液收集于 10 ml 离心管中, 离心 10 min, 取上清液置于氮吹仪上浓缩至 1 ml 以下, 用正己烷定容至 1.00 ml。

土壤样品制备同上。

1.4 OCPs 标准品配制

准确量取 8 种 OCPs 对照品, 分别用石油醚(沸程 60 ~ 90℃)稀释成浓度为 400 ~ 500 μ g/L 的单一标准品储备溶液。然后量取各标准品储备液适量, 用石油醚(沸程 60 ~ 90℃)稀释成浓度梯度为 5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0 μ g/L 的混合标准品溶液。

1.5 气相色谱条件

色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细管柱, 规格为(30 m \times 0.32 mm, 0.25 μ m); 进样口温度为 230℃, 检测器温度 300℃, 不分流进样; 载气流速: 1 ml/min, 恒流模式。升温程序: 初始温度 90℃, 保持 1 min 后以 3℃/min 升温至 120℃, 保持 3 min; 再以 10℃/min 升温至 180℃, 保持 4 min; 然后以 5℃/min 升温至 220℃, 保持 2 min。每次进样量 4 μ l, 采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 OCPs 残留量公式推导

首先, 分别对单一标准品溶液进行测试, 得到各标准品的停留时间; 然后, 取 200.0 μ g/L 的混合标准品溶液 4.0 μ l 进行测试, 得到标准样品气相色谱图, 见图 1 所示。按保留时间顺序依次是 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、4,4'-DDE、4,4'-DDD、0,4'-DDT、4,4'-DDT, 对应峰分别为 1、2、3、4、5、6、7、8。最后, 分别取 5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0 μ g/L 的混合标准品溶液进行测试, 得到不同浓度的标样色谱峰面积, 以浓度对峰面积作回归分析, 如表 1 所示, 峰面积(x)与浓度(y)呈现较好的线性关系, 则样品中 OCPs 残留含量 n (μ g/kg) 可表示为: $n = y \cdot V_{\#} / m_{\#}$, 式中, y 为样品的农残浓度(μ g/L), $V_{\#}$ 为样品农残提取净化后的定容体积(ml), $m_{\#}$ 为样品质量(g)。

2.2 土壤和延胡索中 OCPs 的残留量

万州、开县实验基地土壤样品和延胡索样品的 HCHs 和 DDTs 残留量见表 2。从表 2 可以看出, 土壤中 OCPs 残留的检出率相当高, DDTs 的检出率为 100%, HCHs 的检出率为 72.2%, 说明三峡库区土壤中普遍存在 OCPs 残留。DDTs 残留量显著大于 HCHs, 和对我国南方土壤的研究报道一致^[1,14]。例如, 苏南农田 DDTs 和 HCHs 平均残留量分别介于 137 ~ 172 μ g/kg 和 10 ~ 12 μ g/kg^[1], 南京地区 DDTs 和 HCHs 残留量均值分别为 64.1 μ g/kg 和 13.6 μ g/kg^[14]。

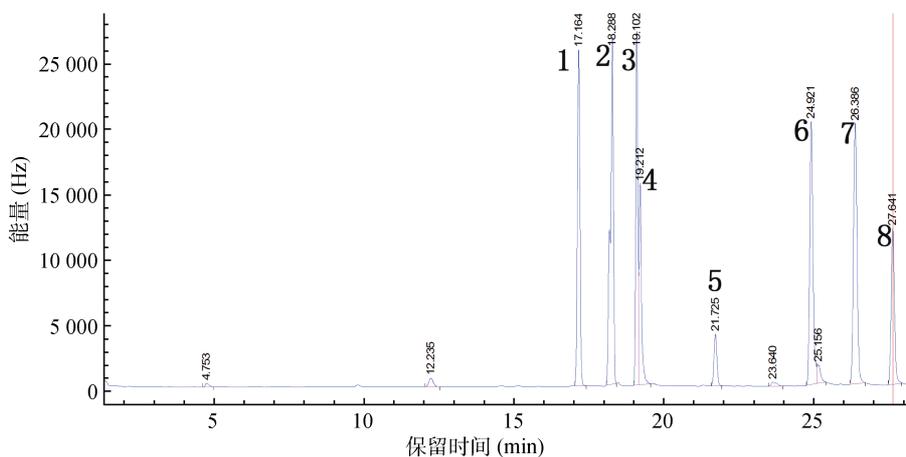


图 1 8 种 OCPs 标准品色谱图

Fig. 1 GC chromatogram of 8 standard organochlorine pesticides

表 1 8 种 OCPs 标准品的保留时间及回归方程

Table 1 Retention time and regression equations of 8 standard organochlorine pesticides

序号	标准品	保留时间(min)	回归方程	R ²	浓度范围(μg/L)
1	α-HCH	17.164	y = 0.001 318 76 x + 0.299 654 26	0.999 7	5 ~ 200
2	β-HCH	18.288	y = 0.001 039 28 x - 0.084 422 89	0.999 4	5 ~ 200
3	γ-HCH	19.102	y = 0.001 576 55 x - 0.041 073 63	0.999 8	5 ~ 200
4	δ-HCH	19.212	y = 0.002 374 91 x - 0.791 446 81	0.999 7	5 ~ 200
5	4,4'-DDE	21.725	y = 0.007 454 47 x + 0.355 450 87	0.999 7	5 ~ 200
6	4,4'-DDD	24.921	y = 0.001 303 40 x - 0.214 555 73	0.999 6	5 ~ 200
7	0,4'-DDT	26.366	y = 0.001 223 03 x - 0.129 785 72	0.999 5	5 ~ 200
8	4,4'-DDT	27.641	y = 0.002 156 50 x - 0.108 685 02	0.999 6	5 ~ 200

表 2 实验基地土壤和不同种源延胡索中 HCHs 和 DDTs 残留状况(μg/kg)

Table 2 Residues of HCHs and DDTs in soils and rhizoma corydalis in experimental bases

延胡索种源	万州基地土壤		开县基地土壤		万州基地延胡索		开县基地延胡索	
	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs
重庆大德	1.92	67.63	1.69	131.37	4.46	32.44	14.89	76.81
重庆郭家	4.91	81.37	4.47	76.68	18.24	27.14	13.02	95.43
陕西周家山	5.00	56.37	-	69.34	17.37	41.38	10.45	16.47
安徽花桥	-	54.94	31.79	215.59	14.78	-	17.08	87.45
浙江新渥	1.51	72.02	11.71	136.35	7.83	9.70	15.54	298.33
浙江尚湖	20.85	53.86	26.80	249.68	17.83	68.84	7.35	23.90
浙江仁川	3.86	88.10	-	149.66	4.99	-	3.10	14.42
浙江千祥	-	164.10	7.70	91.64	17.87	107.21	16.45	86.28
江苏张芝山	12.53	181.24	-	130.19	13.01	-	21.36	17.41
平均值	7.23	91.08	14.03	138.95	12.93	47.95	13.25	79.61

注：“-”表示低于检出限或者没有检出；平均值，是对有检出量的样品求和然后取均值，下同。

这是因为土壤中 DDTs 稳定性高于 HCHs，其降解速率相对缓慢^[14-16]。另外，许峰和祁士华^[13]研究了三峡库区水体中 OCPs 残留，发现 HCHs 残留量大于 DDTs，说明 HCHs 受雨水淋洗后流失较多，这可能是另外一个原因。从土壤样品的测试结果来看，万州、开县实验基地 HCHs 残留量分别介于 1.51 ~ 20.85 μg/kg 和 1.69 ~ 31.79 μg/kg，DDTs 残留量分别介于 53.86 ~ 181.24 μg/kg 和 69.34 ~ 249.68 μg/kg，OCPs 残留表现出了明显的区域差异性，即使在同一

区域，也呈现出较大的离散性。这与安琼等^[1,14]报道的：“苏南农田 DDTs 和 HCHs 残留量范围分别为 17 ~ 1 115 μg/kg 和 5.6 ~ 22 μg/kg^[1]，以及南京地区 DDTs 和 HCHs 残留量范围分别为 6.3 ~ 1 050 μg/kg 和 2.7 ~ 130 μg/kg^[14]”是一致的。万州实验基地的农药残留量小于开县实验基地，可能是万州基地处于城市边缘，土壤有机质含量较低；开县基地处于农村，经常施用农家肥导致土壤有机质含量高，土壤胶团对 OCPs 的吸附能力强一些^[14]。

延胡索中 OCPs 残留的检出率也相当高, HCHs 的检出率为 100%, DDTs 的检出率为 83.3%, 说明延胡索药材中普遍存在 OCPs 残留, 这与从晓东等^[4]、邹耀华^[5]、黄卫平等^[6,10] 研究报道的结果较为一致。延胡索中 DDTs 残留量显著高于 HCHs 以及开县基地延胡索中 OCPs 平均残留量大于万州基地延胡索, 表明土壤中农药残留量对延胡索影响较大。延胡索样品中 DDTs 残留有较大的离散性, 而 HCHs 残留离散性较小。延胡索中 DDTs 残留小于土壤 DDTs 残留, 而 HCHs 残留大于土壤 HCHs 残留, 表明延胡索对 HCHs 的生物富集作用大于 DDTs。本次检测表明, 11% 的延胡索样品的 DDTs 残留量超过了 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 绝大部分延胡索符合《药用植物及制剂外经贸委绿色行业

标准 WM/T—2004》中规定的“HCHs $\leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$, DDTs $\leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ ”标准要求。

2.3 土壤和延胡索中 OCPs 残留的组成

2.3.1 土壤中 OCPs 残留的组成 万州、开县实验基地土壤样品的 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、4,4'-DDE、4,4'-DDD、0,4'-DDT、4,4'-DDT 残留量见表 3。从表 3 可以看出, α -HCH 和 β -HCH 是土壤中 HCHs 残留的主要成分, 二者的检出率分别为 66.7% 和 33.3%, 平均残留量分别占 80.8% 和 19.2%。 α -HCH 残留量分别介于 1.92 ~ 18.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.69 ~ 27.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 表现出较大的离散性和一定的区域差异性。 β -HCH 残留量分别介于 1.25 ~ 2.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.75 ~ 4.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 离散性较小。

表 3 实验基地土壤中 8 种 OCPs 残留量($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 3 Residues of organochlorine pesticides in soils in experimental bases

实验基地	延胡索种源	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	4,4'-DDE	4,4'-DDD	0,4'-DDT	4,4'-DDT
万州	重庆大德	1.92	-	-	-	67.63	-	-	-
	重庆郭家	4.91	-	-	-	81.37	-	-	-
	陕西周家山	5.00	-	-	-	56.37	-	-	-
	安徽花桥	-	-	-	-	54.94	-	-	-
	浙江新渥	-	1.51	-	-	69.62	-	2.40	-
	浙江尚湖	18.60	2.25	-	-	49.39	2.71	1.77	-
	浙江仁川	3.86	-	-	-	88.10	-	-	-
	浙江千祥	-	-	-	-	162.00	-	2.22	-
	江苏张芝山	11.28	1.25	-	-	181.24	-	-	-
	平均值	7.60	1.67	-	-	90.07	2.71	2.13	-
开县	重庆大德	1.69	-	-	-	131.37	-	-	-
	重庆郭家	4.47	-	-	-	76.68	-	-	-
	陕西周家山	-	-	-	-	69.34	-	-	-
	安徽花桥	27.73	4.06	-	-	210.74	4.85	-	-
	浙江新渥	9.96	1.75	-	-	136.35	-	-	-
	浙江尚湖	23.30	3.50	-	-	249.68	-	-	-
	浙江仁川	-	-	-	-	149.66	-	-	-
	浙江千祥	7.70	-	-	-	91.64	-	-	-
	江苏张芝山	-	-	-	-	130.19	-	-	-
	平均值	12.47	3.10	-	-	138.41	4.85	-	-

土壤中 DDTs 残留量较大, 4,4'-DDE 的检出率为 100%, 0,4'-DDT 为 16.7%, 4,4'-DDD 为 11.1%。其中 4,4'-DDE 残留量分别介于 49.39 ~ 181.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 69.34 ~ 249.68 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 表现了较大的离散性和区域差异性。4,4'-DDE 是 DDTs 的主要残留物, 与前期报道较为一致^[1,14], 例如南京地区 4,4'-DDE 占 50.6%^[14], 苏南农田 4,4'-DDE 占 47%^[1]。虽然 4,4'-DDE 在 DDTs

原药中含量很低, 但实验基地气温高、雨量大, 土壤中微生物十分活跃, 且基地土壤属于旱地, 长期处于好氧状况。这些因素使得大部分 DDT 在好氧条件下转化为 DDE, 小部分在厌氧条件转化为 DDD; 而 DDE 几乎不为生物和环境所降解, 能够长期稳定存在^[16-17]。本次检测结果表明, 4,4'-DDT/(4,4'-DDE+4,4'-DDD)的比值远小于 1, 说明 DDTs 已降解为

4,4'-DDE 和 4,4'-DDD, 土壤中的 DDTs 来源于历史的施用, 没有新的污染源^[15]。

2.3.2 延胡索中 OCPs 残留的组成及生物富集 表 4 显示了两个基地不同种源延胡索样品的 8 种 OCPs 残留量。由于延胡索有机物成分复杂^[18], 影响了 OCPs 残留提取和净化效果, 测试精度有所降低, 误差略大于土壤样品。

从表 4 可以看出, 延胡索中 α -HCH 的检出率均为 100%, 4,4'-DDE 在开县基地延胡索中检出率为 100%, 万州基地中略有下降为 67%; β -HCH 在开县基地延胡索中检出率为 67%, 但在万州基地中却只有 33%; 其他组成几乎没有检出。 α -HCH 是延胡索中 HCHs 残留的主要成分, 平均残留量占 82.3%; 4,4'-DDE 是 DDTs 残留的主要成分, 平均残留量占 70%。 α -HCH 残留量分别介于 4.46 ~ 17.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 3.10 ~ 19.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 具有一定的离散性; 4,4'-DDE 残留量分别介于 7.99 ~ 107.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 14.42 ~ 298.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 离散性较大; 而 β -HCH 残留量差别较小。从平均残留量来看, 4,4'-DDE 占 OCPs 残留 61%, α -HCH 占 10.4%, 4,4'-DDE 是延胡索 OCPs 残留的主要成分。

虽然延胡索中 4,4'-DDE 残留量明显高于 α -HCH, 但相对土壤而言, 延胡索中 α -HCH 残留检出

率明显提高, 而且残留量也较高。这说明延胡索对 α -HCH 的生物富集作用大于 4,4'-DDE, 本文分别计算了 α -HCH 和 4,4'-DDE 的生物富集因子(bioconcentration factors, 简称 BCF, 定义为平衡时化合物在生物体内与环境中浓度的比值, $\text{BCF}=\text{C}_f/\text{C}_w$)^[19-20], 见表 5, 均以干重计。如果某个样品中没有检测出农药残留, 则代入平均值来计算。

从表 5 可知, 延胡索对 α -HCH、4,4'-DDE 的平均生物富集因子分别约为 1.8 和 0.65, 对 α -HCH 的富集作用大于 4,4'-DDE, 与前期对胡萝卜、萝卜等的研究报道一致^[19-20]。例如, 南京市郊胡萝卜对 HCHs 和 DDTs 的生物富集因子分别为 1.1 和 0.8, 萝卜分别为 0.9 和 0.4^[19]; 我国中部某污水灌溉区胡萝卜对 HCHs 和 DDTs 的生物富集因子分别为 1.95 和 0.03, 萝卜分别为 1.89 和 0.012^[20]。同时, 两个基地延胡索的生物富集因子非常接近, 说明延胡索对 OCPs 的生物富集作用受环境的影响较小。

2.4 土壤中 OCPs 残留的污染指数评价

本研究所测土壤样品的 OCPs 残留全部低于《土壤环境质量标准 GB15618—1995》二级限量(500 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 其中 HCHs 残留全部低于一级限量(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)标准, 但 DDTs 残留全部高于一级限量(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)标准,

表 4 实验基地延胡索中 8 种 OCPs 残留量($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 4 Residue of organochlorine pesticides in rhizoma corydalis in experimental bases

实验基地	延胡索种源	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	4,4'-DDE	4,4'-DDD	0,4'-DDT	4,4'-DDT
万州	重庆大德	4.46	-	-	-	22.07	10.37	-	-
	重庆郭家	16.72	1.52	-	-	-	-	-	28.14
	陕西周家山	14.76	2.61	-	-	41.38	-	-	-
	安徽花桥	14.78	-	-	-	-	-	-	-
	浙江新渥	7.83	-	-	-	9.70	-	-	-
	浙江尚湖	6.58	-	-	-	68.84	-	-	-
	浙江仁川	4.99	-	-	-	7.99	-	-	-
	浙江千祥	17.87	-	-	-	107.21	-	-	-
	江苏张芝山	10.74	2.27	-	-	-	-	-	-
	平均值	10.97	2.13	-	-	54.86	10.37	-	28.14
开县	重庆大德	12.16	2.73	-	-	76.81	-	-	-
	重庆郭家	10.50	2.53	-	-	77.05	18.38	-	-
	陕西周家山	10.45	-	-	-	16.47	-	-	-
	安徽花桥	15.14	1.95	-	-	87.45	-	-	-
	浙江新渥	12.10	3.44	-	-	298.33	-	-	-
	浙江尚湖	7.35	-	-	-	23.90	-	-	-
	浙江仁川	3.10	-	-	-	14.42	-	-	-
	浙江千祥	13.09	3.37	-	-	86.28	-	-	-
	江苏张芝山	19.24	2.12	-	-	17.41	-	-	-
	平均值	11.46	2.69	-	-	77.57	18.38	-	-

表 5 实验基地不同种源延胡索的生物富集因子
Table 5 Bioconcentration factors of organochlorine pesticide in rhizoma corydalis in experimental bases

延胡索种源	万州基地		开县基地	
	BCF _{α-HCH}	BCF _{4,4'-DDE}	BCF _{α-HCH}	BCF _{4,4'-DDE}
重庆大德	2.323	0.326	7.201	0.585
重庆郭家	3.402	0.674	2.349	1.005
陕西周家山	2.951	0.734	0.837	0.238
安徽花桥	1.946	0.999	0.546	0.415
浙江新渥	1.031	0.139	1.215	2.188
浙江尚湖	0.354	1.394	0.315	0.096
浙江仁川	1.294	0.908	0.248	0.096
浙江千祥	2.353	0.662	1.700	0.942
江苏张芝山	0.952	0.303	1.543	0.134
平均值	1.845	0.682	1.773	0.633

表明实验基地土壤具有一定的 OCPs 污染风险,因此参照 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》的二级限量($\leq 500 \mu\text{g}/\text{kg}$)进行污染指数评价。

单因子污染指数的计算方法为^[21]:

$$P_i = C_i/S_i \quad (2)$$

式中: P_i 为土壤中污染物 i 的污染指数; C_i 为土壤中污染物 i 的实测浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$; S_i 为污染物 i 的评价标准,单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

内梅罗综合污染指数法的计算方法为^[21]:

$$PN = \{ [(C_i/S_i)_{\text{ave}}^2 + (C_i/S_i)_{\text{max}}^2] / 2 \}^{1/2} \quad (3)$$

式中: PN 为综合质量指数; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}^2$ 为单项质量指数的平均值; $(C_i/S_i)_{\text{max}}$ 为单项质量指数的最大值。按照《土壤综合污染指数分级标准》,一级($PN \leq 0.7$)清洁(安全),二级($0.7 < PN \leq 1.0$)尚清洁(警戒限),三级($1 < PN \leq 2.0$)轻度污染,四级($2 < PN \leq 3.0$)中度污染,五级($PN > 3$)重污染。

由于农药残留量的离散性较大,对于同一实验基地,本文按照 HCHs 和 DDTs 的最大残留量(max)、平均残留量(ave)、最小残留量(min)进行评价分析(仅统计有检出量的样品),评价结果列于表 6。

表 6 实验基地土壤农药残留量的污染指数
Table 6 Pollution indexes of organochlorine pesticide residue in soils in experimental bases

实验基地	残留量类别	残留量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		单项污染指数		综合指数 PN	等级
		HCHs	DDTs	P_{HCHs}	P_{DDTs}		
万州	max	20.85	181.24	0.042	0.362	0.293	安全
	ave	7.23	91.08	0.014	0.182	0.146	安全
	min	1.92	53.86	0.004	0.108	0.086	安全
开县	max	31.79	249.68	0.064	0.499	0.405	安全
	ave	14.03	138.95	0.028	0.278	0.224	安全
	min	1.69	69.34	0.003	0.139	0.110	安全

从表 6 可以看出, HCHs 和 DDTs 的单因子指数均小于 1, 说明土壤样品中 HCHs 和 DDTs 的含量符合二级标准。从内梅罗综合指数来看, PN 均小于 0.7, 土壤环境质量属于安全水平。同时, 土壤质量也符合《中药材生产质量管理规范(试行)》要求的二级标准($500 \mu\text{g}/\text{kg}$)。但也有学者指出, 中国现行的 GB15618—1995《土壤环境质量标准》已无法满足当前土壤环境保护与质量安全管理的需求^[22]。如果以 HJ/T 332—2006《食用农产品产地环境质量评价标准》($100 \mu\text{g}/\text{kg}$)作为评价标准, 土壤的 OCPs 残留

风险等级就处于警戒限或轻度污染水平。

3 结论

1) 万州、开县实验基地土壤中仍然有 OCPs 残留, DDTs 的检出率为 100%, HCHs 的检出率为 72.2%。DDTs 的残留量明显大于 HCHs, 占 OCPs 残留量的 90% 以上。其中, 4,4'-DDE 的检出率为 100%, α -HCH 为 66.7%, 其他成分的检出率较低; 4,4'-DDE 约占 OCPs 残留量的 86.8%, α -HCH 约占 7.6%。土壤 OCPs 残留表现出一定的区域差异性和较大的离散性。污染

指数评价表明,万州、开县实验基地土壤的环境质量符合《土壤环境质量标准》二级要求,处于安全水平。

2)在延胡索样品中均检出了 OCPs 残留, HCHs 的检出率为 100%, DDTs 的检出率为 83.3%。DDTs 残留量高于 HCHs,占 OCPs 残留量的约 83%。其中, α -HCH 的检出率为 100%, 4,4'-DDE 为 77.8% β -HCH 为 55.6%,其他成分的检出率较低; 4,4'-DDE 约占 OCPs 残留 61.1%, α -HCH 约占 10.4%, β -HCH 约占 2.2%。延胡索中 OCPs 残留具有较大的离散性,但区域差异性不明显。延胡索对 α -HCH 和 4,4'-DDE 有很强的生物富集作用,检测结果表明存在 OCPs 残留,但残留量符合《药用植物及制剂外经贸委绿色行业标准》要求。

参考文献:

- [1] 安琼,董元华,王辉,等. 苏南农田土壤中有机氯农药残留规律[J]. 土壤学报, 2004, 41(3): 414-419
- [2] 朱英月,刘全永,李贺,等. 辽东与山东半岛土壤中有机氯农药残留特征研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 888-901
- [3] 赵玲,滕应,骆永明. 中国农田土壤农药污染现状和防控对策[J]. 土壤, 2017, 49(3): 417-427
- [4] 丛晓东,李颖,方卫,等. 中药元胡、丹参、芍药中有机氯残留量的测定[J]. 中国药科大学学报, 1999, 30(2): 25-29
- [5] 邹耀华. 浙江省八味中药材中有机农药和有害重金属本底调查[D]. 杭州: 浙江大学, 2006
- [6] 黄卫平,唐红芳,金锋,等. “浙八味”药材重金属和有机氯农药残留分析[J]. 中华中医药学刊, 2013, 31(3): 624-626
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [8] 陈彩霞,李艾莲,兰金旭,等. 规范化种植延胡索药材的质量评价[J]. 武汉植物学研究, 2010, 28(5): 618-622
- [9] 张丽丽,张丽艳,杨玉琴. 贵州省本地栽培延胡索与原引种地延胡索重金属及农药残留量分析[J]. 贵阳医学院学报, 2004(4): 338-339
- [10] 黄卫平,唐红芳,阮征. GC 法检测浙八味药材中有机氯农药的残留[J]. 华西药学杂志, 2008, 23(5): 590-591
- [11] 杨立新,张永欣,张启伟,等. 毛细管气相色谱法测定中药材中 19 种有机氯类农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(4): 96-99
- [12] 唐将,王世杰,付绍红,等. 三峡库区土壤环境质量评价[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 601-607
- [13] 许峰,祁士华. 三峡库区水体有机氯农药污染特征[J]. 长江流域资源与环境, 2012, 21(10): 1248-1253
- [14] 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
- [15] 龚磊,杨国义. 珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2954-2963
- [16] 卢桂宁,陶雪琴,杨琛,等. 土壤中有机农药的自然降解行为[J]. 土壤, 2006, 38(2): 130-135
- [17] 洪青,蒋新,李顺鹏. 微生物降解 DDT 研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(3): 329-334
- [18] 杨鑫宝,刘扬子,杨秀伟,等. 磐安延胡索的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(16): 2200-2207
- [19] 邵红建,蒋新. 有机氯农药在南京市郊蔬菜中的生物富集与质量安全[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 90-93
- [20] 南淑清,多克辛,李红亮,等. 两种有机氯农药在污水灌溉区蔬菜中的残留及生物富集[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 59-62
- [21] 王辉,董元华,安琼. 南京市郊区蔬菜地土壤环境质量评价[J]. 土壤, 2005, 37(3): 295-298
- [22] 刘霏珈,吴克宁,罗明,等. 农用地土壤重金属超标评价与安全利用分区[J]. 农业工程学报, 2016, 32(23): 254-262

Characteristics and Evaluation of Organochlorine Pesticide Residues in *Rhizoma Corydalis* of Different Provenances and Soil

LIU Lei¹, QI Te¹, ZHAO Feng¹, LÜ Jie¹, ZHANG Hang¹, CHEN Huahua¹,
QI Junsheng², CHEN Shuhong^{1*}

(1 *College of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Wanzhou, Chongqing 404100, China*; 2 *Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Wanzhou, Chongqing 404100, China*)

Abstract: The residual contents of organochlorine pesticide (OCPs) in *rhizoma corydalis* of different provenances and in soils collected from the experimental bases in Wanzhou and Kaixian of Chongqing were determined by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD), and the residual characteristics and ecological security of OCPs were also analyzed. The results showed that: 1) DDTs and HCHs were detected both in soils and in *rhizoma corydalis* with the detection rates of 100% and 83.3% for DDTs, and of 72.2% and 100% for HCHs, respectively. The residual quantities of DDTs and HCHs had greater discreteness and inter-regional differences. 2) In soil samples, 4,4'-DDE and α -HCH had higher detection rates, which were 100% and 66.7%, respectively. 4,4'-DDE and α -HCH were the main components of OCPs' residue. 3) In the *rhizoma corydalis* samples, α -HCH, 4,4'-DDE and β -HCH were detected, the detection rates were 100%, 77.8% and 55.6%, respectively. The three components accounted for 73.7% of OCPs' residue. *Rhizoma corydalis* had a strong bioconcentration on α -HCH and 4,4'-DDE, enrichment factors was about 1.8 and 0.65, respectively. 4) OCPs' residue in experimental base was in line with the requirements of the 2nd standard of Environmental Quality Standard for Soils, which was in the safe level. OCPs' residue in *rhizoma corydalis* was in line with the requirements of Green Standards of Medicinal Plants and Preparations for Foreign Trade and Economy.

Key words: *Rhizoma corydalis*; Soil; Organochlorine pesticide residues; Residual characteristics; Risk assessment