

# 南亚热带典型地区农业土壤中 多环芳烃和有机氯农药研究

郝 蓉<sup>1,2</sup>, 宋艳暉<sup>1</sup>, 万洪富<sup>3</sup>, 彭少麟<sup>4,\*</sup>

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070; 2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650;  
3. 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650; 4. 中山大学生命科学学院, 广州 510275)

**摘要** 参考美国 EPA 标准方法对南亚热带潮汕地区农业土壤中持久性有机污染物多环芳烃 (PAHs) 和有机氯农药 (OCPs) 进行分析, 并对其分布和来源进行研究, 最后探讨了不同种植方式下污染物的污染特征。结果表明: 该区农业土壤中 PAHs 含量范围从 22.1 ng/g 到 1256.9 ng/g, 与其它地区的污染程度和一些土壤环境质量标准相比, 该区处于中等污染水平。高温裂解是土壤 PAHs 的主要来源。OCPs 在被禁止 20a 后在土壤中仍有残留, 残留水平从 4.6 ng/g 到 1021.5 ng/g, 其中 HCHs 和 DDTs 的残留未超过国家土壤环境质量标准。早期使用残留是其主要污染源, 但近仍有 DDT 和硫丹的输入。PAHs 和 OCPs 的污染主要集中在土壤表层和亚表层, 且随着深度的加深, 污染逐渐减少, 但 40cm 以下, 污染变化很小。菜地土壤 PAHs 污染水平低于稻田土壤, 而 OCPs 污染水平高于稻田土壤。

**关键词** 南亚热带; 土壤; 多环芳烃; 有机氯农药

文章编号: 1000-0933 (2007) 05-2021-09 中图分类号: S154.1, X171 文献标识码: A

## Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in agricultural soils from typical area of south subtropics, China

HAO Rong<sup>1,2</sup>, SONG Yan-Tun<sup>1</sup>, WAN Hong-Fu<sup>3</sup>, PENG Shao-Lin<sup>4,\*</sup>

1 School of resource and environment, Huazhong agricultural University, Wuhan 430070, China

2 South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

3 Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangzhou 510650, China

4 School of Life Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (5) 2021 ~ 2029.

**Abstract** : Persistent Organic Pollutants (POPs) have become widespread in the environment and now represent a global contamination problem. The global transport of POPs is of current interest and concern. Based on the model of global fractionation and distillation, at present, the contributions of POPs from the subtropical regions of China to the pollution to the global environment are paid more and more attention. Recent investigations showed that POPs concentrations in the water, sediment, and atmosphere could be very high in the region. However, there have been few studies on POPs in agricultural ecosystems within this region. The U. S. EPA analytical methods were employed to examine agricultural soils concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in typical area of

基金项目 国家自然科学基金资助项目 (30170147 ; 30270282), 国家环保总局资助项目 (2001-1-2), 广东省环保总局资助项目 (2001-08)

收稿日期 2006-03-08; 修订日期 2006-10-02

作者简介 郝蓉 (1976 ~), 女, 山西太原人, 博士, 主要从事污染与恢复生态学研究. E-mail: haorong@mail.hzau.edu.cn

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: lsspsl@mail.sysu.edu.cn

**Foundation item** : The project was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 30170147 and 30270282), The State Environmental Protection administration of China (No. 2001-1-2), State Environmental Protection administration of Guangdong (No. 2001-08)

**Received date** 2006-03-08; **Accepted date** 2006-10-02

**Biography** HAO Rong, Ph. D., mainly engaged in pollution and restoration ecology. E-mail: haorong@mail.hzau.edu.cn

subtropical zone of China. The distribution and main possible sources of these pollutants were studied. Contamination traits in different planting manner were discussed. The results were showed as follows: (1) The total PAHs concentrations ranged from 22.1 ng/g to 1256.9 ng/g and the pollution extent was classified as a moderate level in comparison with other investigations and soil quality standards. PAHs isomer ratios suggested that the pyrolytic origins such as fossil fuel combustion related to vehicle exhaust as well as industrial emissions were the dominant source of PAHs. (2) The concentrations of OCPs ranged from 4.6 ng/g to 1021.5 ng/g and DDTs and HCHs didn't exceed national soil quality standards, suggesting that OCPs contamination still existed after forbidden for a considerable period. OCPs residues might be caused by its persistence and/or some fresh input of DDT and Endosulfan. (3) High PAHs and OCPs concentrations were found in surface and subsurface soils. The total concentrations were declined with depth, but transmission was little under 40cm. (4) The PAHs of vegetable soils were slighter than that of paddy soils, but the OCPs residues were more than ones of paddy soils.

**Key Words**: soils; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); organochlorine pesticides (OCPs); subtropical zone of China

持久性有机污染物 (POPs) 已成为全球环境污染研究的重要内容和热点问题。受全球蒸发分馏模型的启发, 来自热带南亚地区的 POPs 受到越来越多的关注<sup>[1]</sup>。近年来在该区开展了一系列的相关研究, 研究对象主要集中在大气、水和沉积物, 已有的文献很好的总结了这些结果<sup>[2]</sup>, 但在这些研究中却很少有关于这个区域农业土壤 (下文无特殊指出均指农业土壤) 中 POPs 的污染研究。

潮汕地区有高的人口密度和高的土地利用<sup>[3]</sup>。由于有利的气候和地理条件, 使该区有高的农业发展潜力和经济发展潜力。过去 20a 间快速的工业化和城市化导致了严重的环境污染问题, 据监测部门统计资料, 在众多污染物中有相当部分 POPs 物质。本文以该区的农业土壤为研究对象, 分析了南亚热带土壤中多环芳烃 (PAHs) 和有机氯农药 (OCPs) 的污染水平及来源, 揭示了其垂直分布规律, 并进一步探讨了不同种植方式下的污染特征。

## 1 研究区概况及实验方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于广东省东部, 地处东经 116°15' ~ 117°19', 北纬 23°03' ~ 23°38', 濒临香港、澳门和台湾。有六个行政区: 龙湖、金平、濠江、澄海、潮阳和潮南。总面积 2064 km<sup>2</sup>, 人口 484.64 万人。该区属亚热带海洋性气候, 年平均气温 21.3℃。年平均日照时间 2000 ~ 3000h, 年平均降雨量 1514mm, 平均相对湿度 82%。土壤类型复杂, 其中以赤红壤为主。由于雨水的淋溶作用, 大多数土壤呈酸性。有利的气候条件使该区每年可种植 10 ~ 15 种水果、蔬菜和三季稻。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 目标化合物

本研究的 16 种 PAHs 分别是: 萘、蒽、芘、二氢芘、芴、菲、荧蒽、苝、苯并 (a) 蒽、蒽、苯并 (b) 荧蒽、苯并 (k) 荧蒽、苯并 (a) 苝、苯并 (1,2,3-cd) 苝、二苯并 (a,h) 蒽、苯并 (g,h,i) 苝; 17 种 OCPs 分别是:  $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、p,p'-DDD、p,p'-DDE、p,p'-DDT、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 II、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、硫丹 I、七氯、七氯环氧化物、甲氧滴滴涕。

#### 1.2.2 样品采集与处理

为充分反映土壤的污染程度, 2002 年 3 ~ 4 月间在该区的 6 个区域进行布点采样, 共采集农业土样 131 个, 其中包括表层样 115 个, 剖面样 16 个。表层样取 0 ~ 20cm 的耕作层土壤, 混均匀后取 1kg, 多余部分四分法弃去, 剖面样为尽可能避免多的人为干扰, 取自闲置了一段时间的农业土壤。土样在野外采集后迅速装入棕色广口瓶中带回实验室冷冻保存 (-20℃)。在分析前将冷冻保存的土样在室温条件下风干, 研磨过 60 目筛。

准确称取 20g 土样于索氏提取器中,加入多环芳烃和有机氯的回收率指示物标样,加入 2g 活性铜片脱硫,用 200ml 二氯甲烷于 60℃ 水浴中提取 48h。提取液在旋转蒸发器上浓缩至 10ml,加入 10ml 正己烷,继续浓缩至 2~3ml,以达到溶剂转换的目的,用高纯氮吹至 1ml。过硅胶/氧化铝 (2:1) 层析柱,用 70ml 二氯甲烷/正己烷 (3:7) 淋洗。洗脱液继续浓缩至 0.4ml,加入内标进行 GC/MS 分析。

### 1.2.3 仪器分析条件

(1) PAHs 的色谱分析条件 HP5973 气相色谱-质谱 (GC-MS) 连用,石英毛细管柱 (30m × 250μm × 0.25μm),升温程序:70℃ (3℃/min)→200℃ (5℃/min)→285℃ (12min);进样室温度 280℃;载气:氦气,流速 1.2ml/min;GC-MS 界面温度 230℃;进样方式:无分流进样;离子源为电子轰击源 (EI);光电倍增管电压:1.3kv。扫描质量范围 (m/z) 50~500amu。PAHs 化合物的定性通过标准样品和化合物的谱图进行,定量通过内标法进行,并经回收率校正。

(2) OCPs 的色谱分析条件 HP-6890 色谱柱 (30m × 0.32mm × 0.17μm),进样口温度 250℃,检测器放射源为 <sup>63</sup>Ni,温度 310℃,程序升温:100℃ (0.1min) 4℃/min→290℃ (10min);无分流进样 1μl。载气:高纯氮气。内标法 GC/ECD 定量,并经回收率校正,定性用同样色谱条件下的 GC-MS 确认。

### 1.2.4 样品定量分析的质量保证和质量控制

整个分析过程有以下质量保证和质量控制 (QA/QC) 样品监控:方法空白、加标空白、样品平行样和标准参考物质,并用回收率指示物监测样品的制备中的影响。其中 PAHs 的指示物的回收率为:萘-*d*<sub>8</sub> = 47.2% ± 7.5%;二氢茈-*d*<sub>10</sub> = 81.3% ± 4.4%;菲-*d*<sub>10</sub> = 96.3% ± 3.9%;蒽-*d*<sub>12</sub> = 92.8% ± 6.7%;and 芘-*d*<sub>12</sub> = 96.6% ± 5.8%。OCPs 指示物 4-β-二氯联苯的回收率为 96.7% ± 2.9%。

## 2 结果与分析

### 2.1 表层土壤中污染物的污染水平及来源

#### 2.1.1 表层土壤中 PAHs 的污染水平及来源

土样 PAHs 的测定结果见表 1。从表中可知,EPA 优控的 16 种 PAHs 在该区土壤中均有不同程度的检出,PAHs 的浓度分布存在很大的变异性,其水平从 22.1ng/g 到 1256.9ng/g,平均值为 (318.2 ± 148.2)ng/g。含量最低的一个样点位于市郊的一个菜稻轮作点,污染浓度仅有 22.1ng/g;含量最高的样点位于工业区,污染程度达到 1256.9ng/g。

表 1 研究区表层土壤 PAHs 的含量 (ng/g dry weight)

Table 1 Concentrations of PAHs in surface soils from the study area

中文名 Chinese name	英文名 English name	平均值 Mean	标准差 Standard eviations	范围 Rang
萘	Naphthalene	55.4	20.2	10.8~346.8
二氢茈	Acenaphthylene	6.1	3.1	ND~27.6
茈	Acenaphthene	2.5	1.9	ND~5.8
芴	Fluorine	5.8	2.5	0.9~18.6
菲	Phenanthrene	42.6	15.3	2.8~229.5
蒽	Anthracene	27.6	10.8	0.9~113.3
荧蒽	Fluoranthene	37.7	14.7	0.7~140.5
芘	Pyrene	16.8	9.4	0.4~77.7
苯并 (a) 蒽	Benzo (a) anthracene	10.1	10.1	0.7~54.8
蒽	Chrysene	19.6	11.1	0.8~92.1
苯并 (b) 荧蒽	Beozo (b) fluoranthene	36.8	9.8	0.9~156.1
苯并 (k) 荧蒽	Beozo (k) fluoranthene	16.8	11.3	0.8~61.8
苯并 (a) 芘	Bbenzo (a) pyrene	22.4	21.7	ND~511.9
苯并 (1,2,3-cd) 芘	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	8.6	2.4	ND~41.0
二苯并 (a,h) 蒽	Dibenzo (a,h) anthracene	5.4	2.1	ND~17.3
苯并 (g,h,i) 芘	Bbenzo (g,h,i) perylene	4.0	1.8	ND~12.2
总 PAHs	Total PAHs	318.2	148.2	22.1~1256.9

\* Nd: Not detectable

单个 PAH 的浓度并不相同,其中萘、菲、荧蒽和苯并 [b] 荧蒽的含量要高于其它种类,3 环 PAH (菲、蒽、荧蒽)和 4 环 PAH (芘、苯并 [a] 蒽、蒽、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽)占 PAHs 总量的 65% 左右。

Edward<sup>[4]</sup>指出热带土壤的环境背景值为 1~10ng/g,很明显该区的污染程度已超过这个背景值。根据荷兰政府无污染土壤 PAHs 标准 (20~50ng/g 干重)<sup>[5]</sup>,该区土壤已严重污染。和许多欧洲国家土壤 PAHs 标准相比<sup>[6]</sup>,该区土壤已轻度污染。与其它地区相比,该区土壤 PAHs 污染水平要稍高于南韩<sup>[7]</sup>和波兰土壤<sup>[6]</sup>,低于拜罗伊特土壤<sup>[8]</sup>和天津污灌区土壤<sup>[9]</sup>。

不同来源 PAHs 具有不同种类及不同的分布特征,根据一些污染源指示物可用来判断 PAHs 的来源。Phe/Ant 的比率常用来区分来自石油和高温裂解产生的 PAHs<sup>[10-12]</sup>。石油成因的 PAHs 的这个比值一般有高的比率 (通常 >15),反之由高温裂解所产生的比值较低。该区 98.3% 的样品的 Phe/Ant 的比率小于 15,平均值为 2.4,因此高温热解所产生的 PAHs 是该区土壤 PAHs 的主要来源。高温裂解主要包括交通污染 (主要是尾气排放)和工业燃煤、生活和暖用煤。但也有个别样点来源于石油类污染。

### 2.1.2 表层土壤中 OCPs 的污染水平及来源

样品有机氯的检测结果见表 2。从表中可知,绝大部分有机氯农药在土样中都能检测到,但不同种类含量差异较大。OCPs 含量范围从 4.6~1021.5ng/g,平均值为 (113.4±113.4)ng/g。其中 β-HCH、硫丹 I、狄氏剂、DDE、DDT、甲氧滴滴涕高于其他种类,平均值分别达到 (12.7±15.3)ng/g、(26.6±37.3)ng/g、(12.9±15.1)ng/g、(22.0±33.1)ng/g、(17.5±23.3)ng/g、(18.8±20.1)ng/g。就分类而言,硫丹类 > DDTs > HCHs。样品中有机氯农药含量的变异程度很大,表明不同样点的含量差异较大。

表 2 表层土壤 OCPs 的污染水平 (ng/g dry weight)

Table 2 Concentration of OCPs in surface soils from study area

中文名 Chinese name	英文名 English name	平均值 Mean	标准差 Standard eviations	范围 Rang
α-六六六	α-HCH	3.7	5.0	ND ~ ~34.6
β-六六六	β-HCH	12.7	15.3	ND ~ ~88.0
γ-六六六	γ-HCH	3.4	4.1	ND ~ ~20.5
δ-六六六	δ-HCH	4.2	8.9	ND ~ ~47.3
七氯	heptachlor	2.6	2.1	ND ~ ~12.0
艾氏剂	Aldrin	3.8	6.1	ND ~ ~26.1
七氯环氧化物	Heptachlor epoxide	4.9	11.6	ND ~ ~99.1
硫丹 I	a-endosulfan	26.6	37.3	ND ~ ~186.0
狄氏剂	Dieldrin	12.9	15.1	ND ~ ~49.7
p, p'-DDE	p, p'-DDE	22.0	33.1	ND ~ ~131.1
异狄氏剂	Endrin	8.1	11.0	ND ~ ~61.4
硫丹 II	b-endosulfan	6.7	7.5	ND ~ ~49.8
p, p'-DDD	p, p'-DDD	9.2	15.8	ND ~ ~132.4
异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	6.2	10.3	ND ~ ~61.8
硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	9.1	12.7	ND ~ ~69.7
p, p'-DDT	p, p'-DDT	17.5	23.3	ND ~ ~103.5
甲氧滴滴涕	Methoxychlor	18.8	20.1	ND ~ ~110.6
总 HCHs	HCHs	15.3	19.4	ND ~ ~104.4
总 DDTs	DDTs	26.9	38.1	ND ~ ~152.7
总硫丹	Endosulfans	33.6	43.7	ND ~ ~235.1
总有机氯	OCPs	113.4	113.4	4.6 ~ ~1021.5

\* HCHs : a、b、γ、δ 的总量 HCHs : total concentration of a、b、γ、δ ; DDTs : DDE、DDT、DDD 的总量 DDTs : total concentration of DDE、DDT、DDD ;

Endosulfans : 硫丹 I、硫丹 II、硫酸硫丹的总量 ; Endosulfans : total concentration of a、b、Endosulfan sulfate ; 下同 the same below

根据国家土壤环境质量标准 (<0.05mg/kg, GB15618-1995), 该区 DDTs 和 HCHs 并未超过这个标准。与

其它地区相比,该区土壤中 DDTs 明显低于天津污灌区土壤、罗马尼亚农业土壤和广州蔬菜土<sup>[3-15]</sup>,而 HCHs 类高于广州蔬菜土和罗马尼亚农业土壤<sup>[4,15]</sup>,低于天津污灌区土壤<sup>[3]</sup>。这些差别反映了不同地区农药使用数量、种类和自然条件的不同。

HCHs 的不同异构体在微生物平衡生长阶段,脱氯速度由大到小的顺序为  $\gamma$ -HCH >  $\alpha$ -HCH >  $\delta$ -HCH >  $\beta$ -HCH。混合 HCHs 中  $\alpha$ -HCH /  $\gamma$ -HCH 大约在 4~7 之间,大于或小于这一范围说明发生了环境变化<sup>[6]</sup>。该区 48% 的样品未检测到  $\gamma$ -HCH 或  $\alpha$ -HCH 外,其余 52% 的样品的  $\alpha$ -HCH /  $\gamma$ -HCH 比值在此范围内,由此确定 HCHs 的同系物之间发生了明显转化,影响转化的因素很多,可能是时间、降水、季节、污染物的特性等。

DDT 在厌氧条件下可通过土壤中的微生物降解为 DDD,在好氧条件下转化为 DDE。受 DDT 污染后的土壤经长期风化后,(DDD + DDE) / DDT 比值一般大于 1<sup>[6]</sup>。该区 82.6% 的样品的 (DDE + DDD) / DDT 比值大于 1,由此可知 DDTs 的大范围污染是在过去形成的,相当数量的 DDTs 经长期分化后,已降解为 DDE;同时也表明近期仍有新的污染源进入,这可能和其替代品——三氯杀螨醇的使用密切相关。

工业品中硫丹 I 和硫丹 II 的比例为 70:30,硫酸硫丹是其降解产物。该区样品中硫丹 (I + II) 远大于硫酸硫丹,表明最近硫丹的使用、输入仍占主要部分。

## 2.2 土壤中 PAHs 和 OCPs 的垂直分布特征

PAHs 和 OCPs 进入土壤表面后,通过分配、降解、迁移等过程最终影响它们在土壤里的分布。由于这类物质的疏水性,较易吸附到土壤中的 TOC 颗粒上。当这些污染物质吸附到可溶的有机物或有机胶体上时,将与可溶性有机物一起发生迁移,从而改变它们在土壤中的分布。

### 2.2.1 PAHs 的垂直分布特征

图 1 给出了 PAHs 在不同剖面层的分布。从图中可知:土壤 PAHs 含量随深度的增加而减少,即  $0 \sim 20\text{cm} > 20 \sim 40\text{cm} > 40 \sim 100\text{cm}$ ,但在 40cm 以下,含量变化很小。这种迁移规律说明 PAHs 的污染主要集中在表层和亚表层,PAHs 可在  $0 \sim 100\text{cm}$  的土层范围内有效移动和传输,且表层的输入比率要高于移动和传输的比率。

### 2.2.2 OCPs 的垂直分布特征

图 2 给出了不同种类有机氯在不同剖面层的分布。从图中可知:土壤中不同种类有机氯都表现出相同的分布特征,即  $0 \sim 20\text{cm} > 20 \sim 40\text{cm} > 40 \sim 100\text{cm}$ ,在 40cm 以下含量变化较小。这种迁移规律表明:不同种类有机氯的污染都主要集中在表层和亚表层,有机氯可在  $0 \sim 100\text{cm}$  的土层范围内有效移动和传输,且表层的输入比率要高于移动和传输的比率。

## 2.3 不同种植方式下土壤中 PAHs 和 OCPs 的污染特征

除了污染物本身的理化性质外,土壤的理化性质将影响土壤富集污染物的能力<sup>[7]</sup>,特别是土壤有机质、土壤温度和水分。菜地土壤和稻田土壤的不同性质很可能导致污染特征不同,本文进一步比较了这两种土壤中 PAHs 和 OCPs 的污染特征。

### 2.3.1 不同种植方式下土壤 PAHs 的污染特征

从表 3 可知,稻田土壤 PAHs 的污染程度稍高于菜地土壤,但两者污染程度相差不大。其原因主要与土壤中有有机质的分解和积累有关。稻田土壤形成过程中,除含有大量腐殖质的沼泽土等外,比同地的母土的有机质有较多的增加。其耕层有机质的累积量约为同地旱作土壤 130%~160%,有机质来源主要靠施入的有机肥和作物的残留根茬。另外在淹水期间,嫌气微生物占优势,有机质分解缓慢,有利腐殖质的积累。相比之下,菜地土壤由于通气状况好,大量好气微生物活动,加速有机质的分解,矿质化作用不利于有机质的积累。

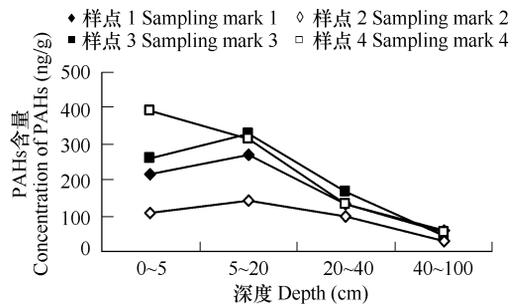


图 1 PAHs 在不同剖面的分布

Fig. 1 Distributions of PAHs in each depth-section

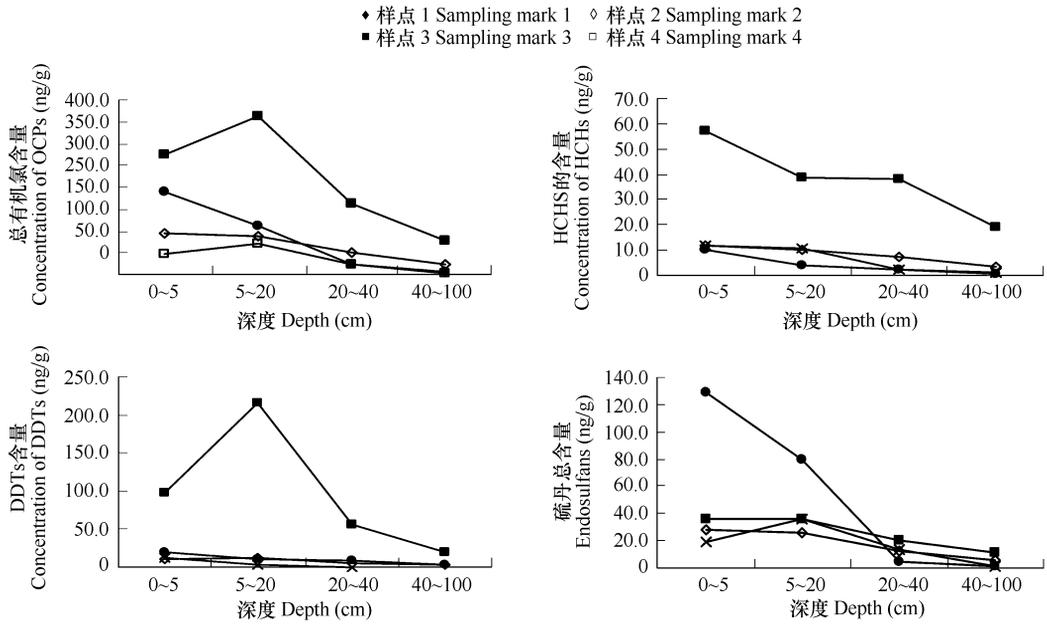


图 2 不同种类有机氯在不同剖面的分布

Fig. 2 Distributions of different types OCPs in each depth-section

两者污染程度相差不大主要和两种土地的轮作方式有关。尽管如此,土壤中单个 PAHs 的种类相同,均以萘、菲、荧蒹和苯并 [b] 荧蒹为主,这主要与 PAHs 的理化性质有关。

表 3 菜地土壤和稻田土壤 PAHs 的含量差异 (ng/g dry weight)

Table 3 Comparison of PAHs in vegetable soils and paddy soils

中文名 Chinese name	英文名 English name	菜地土壤 Vegetable soils (N=75)			稻田土壤 Paddy soils (N=40)		
		平均值 Mean	标准差 Standard deviations	范围 Range	平均值 Mean	标准差 Standard deviations	范围 Range
萘	Naphthalene	46.6	45.2	10.8 ~ 215.7	59.8	73.8	11.2 ~ 346.8
二氢萘	Acenaphthylene	5.6	6.4	0.6 ~ 27.7	6.8	6.8	0.4 ~ 25.4
萘	Acenaphthene	1.8	2.8	ND ~ 16.4	1.9	3.5	ND ~ 17.4
芴	Fluorine	4.1	3.5	2.8 ~ 18.0	5.2	4.9	1.2 ~ 22.5
菲	Phenanthrene	43.4	59.8	2.6 ~ 434.2	43.2	38.8	5.2 ~ 188.6
蒽	Anthracene	22.2	24.2	2.6 ~ 111.3	26.0	25.9	0.9 ~ 113.3
荧蒹	Fluoranthene	32.3	28.0	0.7 ~ 140.5	34.5	27.6	4.2 ~ 110.4
芘	Pyrene	19.8	18.2	0.4 ~ 77.7	18.3	13.8	3.1 ~ 51.2
苯并 (a) 蒽	Benzo (a) anthracene	17.6	15.8	0.7 ~ 85.6	15.4	14.1	1.6 ~ 53.5
屈	Chrysene	24.6	21.2	0.8 ~ 102.1	21.4	16.1	3.8 ~ 83.4
苯并 (b) 荧蒹	Benzo (b) fluoranthene	34.2	25.8	0.9 ~ 156.1	32.8	20.8	5.9 ~ 75.0
苯并 (k) 荧蒹	Benzo (k) fluoranthene	26.5	20.2	0.8 ~ 81.7	25.0	16.8	0.8 ~ 65.7
苯并 (a) 芘	Benzo (a) pyrene	12.9	27.4	ND ~ 233.9	26.5	83.4	1.3 ~ 511.9
苯并 (1,2,3-cd) 芘	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	7.7	6.7	ND ~ 41.0	7.2	4.8	1.3 ~ 19.5
二苯并 (a,h) 蒽	Dibenzo (a,h) anthracene	5.7	5.4	ND ~ 26.0	4.6	3.9	0.3 ~ 16.8
苯并 (g,h,i) 芘	Benzo (g,h,i) perylene	4.2	5.5	ND ~ 37.7	3.7	3.2	ND ~ 15.3
总 PAHs	Total PAHs	306.2	217.4	22.1 ~ 1256.9	330.6	197.0	59.4 ~ 744.8

### 2.3.2 不同种植方式下土壤中 OCPs 的污染特征

由表 4 可知, OCPs、HCHs、DDTs 和硫丹类在菜地土壤的污染水平要高于稻田土壤。其原因与不同的耕作方式、农药施用方式、施用量及用水量有关。菜地土壤农药施用量较大,多分期使用,污染物通过降雨径流

输出,而稻田土壤施用水平相对较低,污染物输出受灌溉排水和地表径流双重控制。尽管两种土壤的污染水平有差别,但就土壤中 HCHs 的 4 种异构体成分来看,均以  $\beta$ -HCH 的残留量最高, $\gamma$ -HCH 残留最低。这主要与  $\beta$ -HCH 和  $\gamma$ -HCH 在 4 种异构体中的稳定性相关<sup>[18,19]</sup>;而硫丹类农药均以硫丹 I 的残留为主;但对于 DDTs 而言,则表现出差异,菜地土壤 DDTs 的残留顺序为:DDE > DDT > DDD,87% 的样品的 DDE/DDD 的比值均大于 1,而稻田土壤 DDTs 的残留顺序为:DDE > DDD > DDT,除 5 个样品未检出 DDT 外,剩余 61.1% 的样品的 DDD/DDE 的比值都大于 1。由此可见,菜地土壤所发生的多为有氧性生物降解,而稻田土壤所发生的多为厌氧性生物降解,其主要原因于土壤含水量有关。

表 4 菜地和稻田土壤中有机氯的残留水平比较 (ng/g dry weight)

Table 4 Comparison of vegetable soils and paddy soils

中文名 Chinese name	英文名 English name	菜地土壤 Vegetable soils (N=75)			稻田土壤 Paddy soils (N=40)		
		平均值 Mean	标准差 Standard eviations	范围 Rage	平均值 Mean	标准差 Standard eviations	范围 Rage
$\alpha$ -六六六	a-HCH	4.0	5.9	ND ~ 34.6	3.1	3.0	ND ~ 10.7
$\beta$ -六六六	$\beta$ -HCH	13.7	13.7	ND ~ 60.3	11.1	17.9	ND ~ 88.0
$\gamma$ -六六六	$\gamma$ -HCH	3.7	4.6	ND ~ 20.5	3.0	3.4	ND ~ 10.9
$\delta$ -六六六	$\delta$ -HCH	4.7	10.6	ND ~ 47.3	3.2	3.9	ND ~ 14.3
七氯	heptachlor	2.8	2.4	ND ~ 12.0	2.2	1.4	ND ~ 5.2
艾氏剂	Aldrin	3.6	5.9	ND ~ 25.1	4.3	6.5	ND ~ 26.1
七氯环氧化物	Heptachlor epoxide	5.6	14.4	ND ~ 99.1	3.6	2.7	ND ~ 12.4
硫丹 I	a-endosulfan	28.8	43.4	ND ~ 186.0	22.8	24.4	ND ~ 80.4
狄氏剂	Dieldrin	6.7	7.9	ND ~ 49.8	6.7	7.0	ND ~ 34.9
p, p'-DDE	p, p'-DDE	9.4	12.3	ND ~ 42.6	8.7	13.5	ND ~ 69.7
异狄氏剂	Endrin	13.5	17.2	ND ~ 49.7	11.9	11.9	ND ~ 30.2
硫丹 II	b-endosulfan	24.8	32.0	ND ~ 116.9	17.3	35.2	ND ~ 131.1
p, p'-DDD	p, p'-DDD	22.6	27.5	ND ~ 103.5	8.8	8.5	ND ~ 38.4
异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	8.7	9.0	ND ~ 34.2	10.2	23.9	ND ~ 132.4
硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	6.1	9.2	ND ~ 37.1	6.5	11.9	ND ~ 61.8
p, p'-DDT	p, p'-DDT	8.9	11.3	ND ~ 61.4	6.9	10.7	ND ~ 53.9
甲氧滴滴涕	Methoxychlor	21.6	23.2	ND ~ 110.6	13.5	11.2	ND ~ 49.2
总 HCHs	HCHs	16.3	19.4	ND ~ 96.7	13.5	19.5	ND ~ 104.4
总 DDTs	DDTs	30.0	38.1	ND ~ 152.2	21.3	37.9	ND ~ 152.7
总硫丹	Endosulfans	34.6	49.4	ND ~ 235.1	31.8	31.5	ND ~ 119.8
总有机氯	OCPs	121.1	124.8	ND ~ 650.1	99.3	88.8	4.8 ~ 412.4

### 3 讨论

Goldberg<sup>[20]</sup>最早提出全球蒸馏这个概念,他用这个概念来解释 DDT 通过大气传播从陆地迁移到海洋的现象。后来,Wania<sup>[1]</sup>用“全球蒸馏”成功的解释了 POPs 从热温带地区向寒冷地区迁移的现象。已有的研究表明热带土壤 PAHs 的浓度要低于利用类型相同的温带土壤<sup>[21-24]</sup>。基于上面的研究结果,亚热带的土壤浓度也应低于温带利用类型相同的土壤。而该区土壤 PAHs 污染水平要高于温带地区南韩土壤<sup>[7]</sup>。污染源强度的不同很可能是造成这种差异的主要原因。本研究区是中国的一个工业化、城市化的区域,而 Nam 报道的是整个南韩的污染程度。是否亚热带土壤 PAHs 污染水平要低于温带利用类型相同的土壤,还需要进一步的研究。由于污染源强度的差异无法消除,污染物在时间上的变化速率将提供有力的证据,开展典型区域、典型气候下 POPs 的污染调查已刻不容缓。

了解不同区域 POPs 的存在种类,对采取区域性或全球性控制策略有重要意义。本研究南亚热带农业土壤中单个 PAHs 种类以萘、菲、荧蒹和苯并(b)荧蒹为主,而热带土壤以萘、菲为主<sup>[24]</sup>,温带土壤以苯并荧蒹、

蒎和茈萸为主<sup>[24]</sup>。由于挥发、光解和生物降解是 PAHs 从污染土壤中散失的重要途径<sup>[25-27]</sup>,不同的气候条件引起的不同的挥发、光解和生物降解很可能是造成这个差异的因素。关于引起这个差异的机制、机理还有待于进一步研究。

有机氯农药在被禁止 20a 后,在该区土壤中的残留仍很普遍,这些土地被利用之前做一些充分的、适当的环境风险评价工作是必需的<sup>[28]</sup>。土壤中有有机氯的残留除了其本身的难降解外(其半衰期为 2~22a),可能还有一些新的污染来源仍在继续。如在亚洲和中南美地区仍在使用有机氯农药,1995 年在印度,年生产 DDTs 达 3550t, HCHs 达 31600t。这些农药除了用于根治农业害虫外还用于杀灭锥体虫,在预防痢疾等方面起了很重要的作用。如墨西哥每年用于防治痢疾方面就有 2000t 的 DDT<sup>[29]</sup>。这些农药具有很强的挥发性,随着大气的迁移,将从一个地区输入另一个地区。另外,一些替代物质的使用,如三氯杀螨醇等成为新的污染源。对替代物的开发、风险评估、使用量和方法将成为当今国际研究热点。

本研究中不同种植方式下土壤 PAHs 和 OCPs 的污染特征和一些已有的结论也形成了对比。Nam<sup>[7]</sup>的结果表明旱地土壤 PAHs 含量高于稻田土壤。原因是由于稻田土壤每年被灌溉、淹水长达大约 6 个月,促使了土壤中 PAHs 的释放。与 Nam 的研究区域温带气候相比,亚热带气候水热条件优越,复种指数高,一般种植双季稻,渍水时间远比温带稻田长。由于渍水时间长,土壤淋溶分化程度高,还原作用强,土壤孔隙粘闭,使水分的日渗透量比温带少,所以同样污染水平下,温带稻田土壤释放的 PAHs 要比亚热带稻田释放的多,导致温带旱地土壤 PAHs 含量就高于稻田土壤,而亚热带则反之。同样, Kim<sup>[28]</sup>的研究表明稻田土壤中有有机氯残留水平要高于菜田土壤。在 Kim 的研究中,只有 1 个菜田样,7 个稻田样,而本研究有 74 个菜田样,41 个稻田样,相比之下,本结论更具有代表性。关于有机氯在不同气候不同种植方式下的残留水平还需进一步研究,但无论在哪个气候带实行水旱轮作,将合理改变耕作土壤的耕作环境,有效减轻土壤中的农药残留。

#### References :

- [1] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants-Control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they move around the globe. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30 (9) :390-396.
- [2] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, *et al.* Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. *Chemosphere*, 2003, 52 :1411-1422.
- [3] Kyuma K. Soil resources and land use in tropical Asia. *Pedosphere*, 2003, 13 (1) :49-57.
- [4] Edwards N T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in terrestrial environment — a review. *J. Environ. Qual*, 1983, 12 :427-441.
- [5] Van Brummelen T C, Verweij R A, Wedzinga S A, *et al.* Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soil near a blast furnace plant. *Chemosphere*, 1996, 32 :293-314.
- [6] Barbara M K. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 1996, 11 :121-127.
- [7] Nam J J, Song B H, Eom K C, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea. *Chemosphere* 2003, 50 :1281-1289.
- [8] Krauss M, Wileke W. Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 2003, 122 :75-89.
- [9] Tao S, Cui Y H, Xu F L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. *The Science of the Total Environment*, 2004, 320 :11-24.
- [10] Gschwend P M, Hites R A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim Cosmochim*, 1981, 45 :2359-2367.
- [11] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, *et al.* Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar Chem*, 1997, 58 :85-97.
- [12] Sicre M A, Marty J C, Salot A, *et al.* Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1987, 29 :73-94.
- [13] Gong Z M, Zhu X, Cui Y, *et al.* Local spatial variation of organochlorine pesticides in agricultural soils from Tianjin. *City Environ. Ecol*, 2002, 15 (4) :4-6.

- [14] Covaci A, Hura C, Schepens P. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280 :143 – 152.
- [15] Chen L G, Ran Y, Xing B S, *et al.* Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere*, 2005, 60 :879 – 890.
- [16] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 1992, 48 :264 – 295.
- [17] Sun T H, Zhou Q X, Li P J. *Pollution Ecology*. Beijing : Science Press, 2001. 26 – 30.
- [18] Buser H R, Muller M D. Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomers in sewage sludge under anaerobic conditions. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29 :664 – 672.
- [19] Manz M, Wenzel KD, Dietze U, *et al.* Persistent organic pollutants in agricultural soils in central Germany. *The Science of the Total Environment*, 2001, 277 :187 – 198.
- [20] Goldberg ED. Synthetic organohalides in the sea. *Proc. Royal Soc. Lond*, 1975, 189 :277 ~ 289.
- [21] Smith D J T, Edelhauser E C, Harrison R M. Polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in road dust and soil samples collected in the United Kingdom and Pakistan. *Environmental Science and Technology*, 1995, 16 :35 – 53.
- [22] Wileke W, Lilienfein J, Lima S D C, *et al.* Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil. *J. Plant Nutr. Soil Sc*, 1999, 162 :539 – 548
- [23] Wileke W, Muller S, Kanchanakool N, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok. *Geoderma*, 1999, 91 :297 – 309.
- [24] Wileke W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil — a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci*, 2000, 163 :229 – 248.
- [25] Streck H J, Weber J B. Behaviour of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils and plants. *Environmental Pollution*, 1982, 28 :291 – 312.
- [26] Yokley R A, Garrison A A, Wehry E L, *et al.* Photochemical transformation of pyrene and benzo (a) pyrene vapor deposited on eight coal stack ashes. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20 :86 – 90.
- [27] Wortham H, Npuyen E B, Masclet P, *et al.* Study of heterogeneous reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons I. Weakening of PAHs-support bonds under photonic irradiation. *The Science of the Total Environment*, 1993, 101 :235 – 253.
- [28] Kim J H, Smith A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea. *Chemosphere*, 2001, 43 :137 – 140
- [29] Lopez C L L, Torres A L, Torres S F, *et al.* Is DDT use a public health problem in Mexico? *Environmental Health Perspect*, 1996, 104 :584 – 588.

#### 参考文献：

- [13] 龚钟明, 朱雪梅, 崔艳红, 等. 天津市郊农田土壤中有机氯农药残留的局地分异. *城市环境与城市生态*, 2002, 15 (4) :4 ~ 6.
- [17] 孙铁珩, 周启星, 李陪军. *污染生态学*. 北京 : 科学出版社, 2001. 26 ~ 30.