程丽红,丁　攀,张　敏. 河南省农田土壤有机氯农药残留污染特征[J]. 江苏农业科学,2018,46(14):247 – 252.
doi:10.15889/j.issn.1002 – 1302.2018.14.061

河南省农田土壤有机氯农药残留污染特征

程丽红[1,2], 丁　攀[2], 张　敏[1]
(1.河南省农业科学院,河南郑州 450002; 2.河南农业大学农学院,河南郑州 450002)

摘要:连续 3 年采用现场采样与室内分析相结合的方法,利用气相色谱仪测定了河南省农田土壤有机氯农药(OCPs)残留及其污染特征,并运用相关分析法研究了有机氯农药残留的影响因素及其污染特征。结果表明:河南省农田土壤中残留有机氯农药主要是六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)和六氯苯(HCB),其中 HCHs 为土壤残留有机氯农药类的主要成分;河南省农田土壤 DDTs 含量没有超过国家标准,整体较为清洁。氯丹(TC + CC)、九氯(TN + CN)、硫丹(α – End +β – End)残留量较低,是河南省农田土壤中普遍存在的一类持久性有机污染物。土壤 OCPs 农药均随土层深度的增加而急剧降低,并且随深度的增加其降低幅度逐渐增加,垂直分布表现出明显的“表聚性”,相同土层 OCPs 农药含量基本表现为水田 > 果园 > 菜地。土壤 DDTs 含量平均值顺序基本表现为 *o*,*p*′ – DDT > *p*,*p*′ – DDT > *p*,*p*′ – DDD,*o*,*p*′ – DDT 是 DDT 类污染物的主体物质;(DDD + DDE)/DDT 均小于 1,说明河南省农田土壤的 DDT 降解程度低。土壤 HCH 含量基本表现为β – HCH > γ – HCH > α – HCH > δ – HCH,其中 α – HCH 和β – HCH 所占比例相对较高,具有较高的潜在危害性;河南省农田土壤 α – HCH/γ – HCH 比值小于 1,说明菜地和耕地土壤中 HCH 同系物之间发生相互转化,存在较多的 γ – HCH 残留。Pearson 相关分析表明,TOC 与 HCHs、HCB、OCPs 呈极显著正相关($P < 0.01$),与 α – End 和β – End 呈显著正相关($P < 0.05$),与 DDTs 相关性不显著($P > 0.05$),说明河南省农田土壤 HCHs、HCB 含量在很大程度上受 TOC 影响,HCHs、HCB、DDTs,HCB、DDTs 与九氯(TN + CN)类农药的分布机制和输入来源可能相一致,在决定有机氯农药含量和分布上起着重要的作用。

关键词:河南省;农田;土壤;有机氯农药;残留
中图分类号: X53;X592　　**文献标志码:** A　　**文章编号:**1002 – 1302(2018)14 – 0247 – 06

农药在农作物生长过程中被广泛使用,在灭虫害及病害防治方面起到了重要的作用,但是农药滥用及处理不善导致了一系列的问题:作物农药残留损害人体健康,药瓶等随意抛弃导致河水受到农药污染,生物受到农药污染而灭绝速度加快等等,这些污染给人们敲响了警钟。其中危害性较大是就是有机氯农药(OCPs),这是一种具有残留性高、强生物富集性的有机污染物,即我们常说的 POPs,其不仅具有较强的脂溶性及毒性,还具有危害持久及生物累积性强的稳定化学特征[1-3]。OCPs 残留给土壤及生物带来了巨大的损害,同时危害着人体健康,其残留损害着土壤的有机成分,降低了土壤活性及肥性,同时将土壤中的一些微生物杀死[4-5],这样土壤的供养质量下降,最终影响作物的生长;另外,残留不可避免或多或少地被作物吸收,这些作物最终被人类所食用,长久下来对人体产生很大的损害[6-7],而且有机氯农药因其刺激性气味造成大气污染与危害,影响呼吸系统,并制约着动植物的呼吸质量[8-10]。我国是 OCPs 生产和使用大国,这导致 OCPs 残留不同程度上影响着土壤的活性,给作物生长带来一定的制约效果[11-12]。1983 年 5 月我国明确禁止使用该类农药,但通过相关研究发现,OCPs 残留依然在多个地区土壤中被检测出来[13],由此可见,该类农药残留的危害之久相当惊人,另一方面也说明现代使用的部分农药依然存在与之相近的有害成分,必须进行充分的调查以确认这一问题。OCPs 的难降解性使其危害一时难以完全消除[14-15];国际公布的首批 12 种持久性有机污染物中,有 3/4 是诸如艾氏剂、狄氏剂等有机氯农药[13-16]。OCPs 不仅仅对土壤、大气带来一系列的危害,更严重损害着动植物的生长,相关的土壤等监测数据显示,我国多地土壤中出现出明显的 OCPs 残留,但相关的理论研究较少,关于农田土壤的 OCPs 残留危害报道更少,这难以充分引起人们对 OCPs 残留污染的重视,因此有必要对土壤剖面中农药含量和分布进行有效的研究。为了更好地掌握 OCPs 在农田土壤质中的分布状况,笔者从 2014 年开始对河南农田土壤进行了连续 3 年的定点观测,着重研究农田土壤之中的有机氯农药含量及残留危害,同时立足于前人的研究进行对比分析,对土壤中有机氯农药的残留量及其成分构成、垂直分布进行监测研究,从而为提升河南农田土壤质量提供有益参考。

1　材料与方法

1.1　样品采集与预处理

在 2014—2016 年的 6—8 月之间,连续 3 年在河南省内选取的样本采集点共计 20 个,其中每个样地 5 个重复,采样的土壤类型不仅包括果园与菜地,也包括水田,之后对每个样点进行 3 次重复土壤取样。为了对土壤垂直分布的农药残留

收稿日期:2017 – 10 – 23
基金项目:河南省高等学校重点科研项目(编号:17B416001、16A460035);河南省科技攻关项目(编号:162102210271、172102310355)。
作者简介:程丽红(1971—),女,河南濮阳人,博士,高级农艺师,研究方向为重金属污染与防治。E – mail:Leehong_cheng@163.com。
通信作者:丁　攀,博士,副教授,研究方向为环境污染生态学。

成分进行分析,特采集不同垂直深度的土壤成分,为此需要利用土钻分为 3 级土层,其中 0 ~ 10 cm 为第一级土层,10 ~ 20 cm 为第二级土层,20 ~ 30 cm 为第三级土层,采样单位由其中心点加之附近的 4 个点构成,然后对每个土壤代表样进行质量为 1 kg 的最终取样处理,并将多余的土壤以四分法的方式去掉。根据土壤利用类型确定相应的采样点,同时选取具有代表性的土壤,完成样品采集后将之用聚四氟乙烯塑料瓶进行密封保存,并带回实验室在低温下保存待测。

1.2　试验材料与仪器

1.2.1　试剂　对土壤的有机氯农药残留分析需要用到色谱标准物,这样能够更精确地对残留成分进行测定,要求浓度达到 100 μg/mL,色谱标准物具体如下:p,p' - DDT 及 o,p' - DDT;p,p' - DDE 及 o,p' - DDE;p,p' - DDD 及 o,p' - DDD;艾氏剂(Aldrin);α - HCH、β - HCH、γ - HCH、δ - HCH;氯丹(transchlordane),狄氏剂(Dieldrin),α - End、β - End,硫酸硫丹(Endosulfan sulfate),异狄氏剂(Endrin),七氯(Heptachlor),甲氧滴滴涕(methoxychlor)等,要求回收率指示物浓度 100 μg/mL,具体的指示物如下:四氯间二甲苯、多氯联苯、内标五氯硝基苯。

98% H_2SO_4 分析纯;无水化的 Na_2SO_4,且已经达到分析纯状态,将之利用马弗炉进行烘烤 4 h,要求炉温达到 650 ℃,之后将之进行自然冷却,当温度达到常温状态时放入玻璃瓶并进行密封处理,以备试验使用;以 Na_2SO_4 晶体配制浓度为 6% 的溶液;然后用沸程为 60 ~ 90 ℃进行石油醚处理,并重蒸收集 69 ~ 72 ℃ 馏分;已经完成分析纯的丙酮;通过二氯甲烷对硅胶和中性氧化铝进行长达 72 h 的索氏抽取处理,并分别在 180、250 ℃的高温下进行长达 12 h 的活化处理,处理之后需要放进干燥器中,进行冷却处理的时间要达到 12 h,完成冷却后再次进行活化处理,此次处理利用 3% 的二次蒸馏水,并再次进行长达 12 h 的冷却处理,最后用正己烷浸泡,这就完成了测定前的试剂准备,另外,高纯氮气用于样品浓缩,GC 载气使用 99.9% 的高纯度氦气。

1.2.2　仪器　采用津岛公司生产的 HP 6890A 自动进样器气相色谱仪,采用德国 Heidolph 公司生产的旋转蒸发仪,同时试验还需要诸如真空泵、氮吹仪及振荡器的配合,另外,离心分离机选用 TDL - 5 型、冻干机选择 EYELA - FDU - 830 型;所有待用器皿清洗干净,清洗时利用超声波清洗器,之后采用自来水蒸馏水进行再次冲洗,冲洗完毕之后用烘箱进行烘干,要求烘箱的温度达到 180 ℃、上下温差不超过 2 ℃,在进行正式测定之前用有机溶剂对之淋洗处理。

1.3　测定方法

1.3.1　提取与净化分离　第一步进行提取处理:首先取质量为 10 g 的地表水品,该水品要求冷冻干燥后进行研细处理,并将之过 70 目的筛,之后将之包裹在已经净化处理过的滤纸之中;其次,加入 TCMX 和 PCB - 209 这 2 种回收率指示物,然后将之放进索氏抽提器,抽取器容积要达到 150 mL 的要求,将质量为 2 g 的铜片清洗干净后放进去,然后再用正己烷和丙酮溶剂进行均匀混合配比,并利用超声波进行长达 20 min 的提取处理,之后利用振荡器进行 0.5 h 的振荡处理,并利用索氏抽提器避光进行 72 h 的抽提处理,并进行 20 min 的离心处理。将提取液放置在旋转蒸发仪上进行浓缩处理,待浓缩液为大约 4 mL 时,将正己烷 10 ~ 15 mL 分次加入其中,以形成置换溶剂,直至浓缩液达到 2 mL,此时用刻度试管将之装入其中,并用高纯氮气吹之,直至其浓缩液降至 0.5 mL,需要注意的是要重复操作,最后用试管将 PCNB 密封保存。

第二步进行净化处理:利用 12 cm 的中性硅胶柱及 6 cm 的氧化铝对提取液进行分级净化,之后通过 70 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂进行淋洗处理,要求溶剂的体积比达到 7∶3 水平,将淋洗液收集起来,并利用 1 ~ 2 mL 的丙酮 - 正己烷混合液进行再次淋洗,要求二者体积之比达到 0.15,然后利用 40 ℃水浴进行旋转浓缩处理,并用高纯氮气吹之,直至其浓缩液降至 1 mL,以备试验所用。

1.3.2　有机氯农药类 OCPs 的 GC/MS 分析　色谱分析通过 HP 6890A 气相色谱仪进行,色谱仪配有 ^{63}Ni 的电子捕获检测器,色谱柱采用柱流量为 60 mL/min 的 HP - 1 石英毛细管柱,其标准为 50 m × 320 μm × 0.17 μm,载气用高纯氮气且流速 1 mL/min,以 30 mL/min N_2 为辅助气,为了提升数据测定准确性,无论是进样口,还是检测器,均要求达到 280 ℃,色谱 - 质谱接口在 270 ℃。之后再作逐步升温处理:70 ℃/min 条件下处理 1 min,20 ℃/min 升至 130 ℃,5 ℃/min 升至 300 ℃;进样过程中不进行分流,仅仅有 0.7 min 的开阀时间,进样量 1 μL,定量采取外标法进行,定性依据残留时间判定。然后先进行提取,之后对之进行净化处理,最终开展具体的成分数据及含量测定,确定最低检出浓度,平均回收率要求在 85.2% ~ 104.7%,并开展相应的校正,以提高测定的精密度,达到更高的检测标准。

1.3.3　质量保证与质量控制(QA/QC)　为了保证质量,本试验利用野外空白、试验空白、空白加标和平行样等方式加强质量控制,并将回收率指示融入到每个分析样品中去,不仅使得所有样品的回收率达到 77.2%,还要使空白 PCB - 67/191 的回收率达到 81.4%。报告检测限(RLs)依据标准曲线的最低浓度。总有机碳(TOC)的测定利用元素分析仪进行,在 5 g 地表水品中加入 1 mol/L 的 HCl,并将之进行 24 h 的浸泡,同时将酸洗液通过离心分离掉,之后进行 80 ℃条件下的烘干处理,之后将之放置在干燥器中,然后从中取出 10 ~ 20 mg,最后测定 TOC 含量。

2　结果与分析

2.1　河南省农田土壤有机氯农药 OCPs 分布特征

通过对农田土壤 OCPs 的残留(表 1)进行比较可以发现,农田土壤中的 OCPs 不管是在含量还是种类上都存在明显的不同。通过对几种主要的 OCPs 组分进行比较可以发现,在总氯丹残留量均值方面,水田与果园比较接近。在本研究中,在土壤 OCPs 残留方面,水田要比菜地的含量高,而 DDTs 占比最高,为 34.71%。出现上述情形的原因主要分为 2 个方面:一是土地利用类型不同,适合种植不同的农作物,因此也造成了 OCPs 存在差异;二是该片区域当中三氯杀螨醇新的输入源的存在可能性较大。总有机氯农药类 OCPs 质量分数平均值为 17.78 μg/kg;HCHs 的平均值为 26.09 μg/kg,检出率为 100%;HCB 的平均值和检出率分别为 16.13 μg/kg、100%;DDTs 的检出率和平均值分别 100%、3.54 μg/kg。此外,顺式九氯(CN)、反式九氯(TN)、顺式氯丹(CC)、反式氯

丹(TC)的检出率均为 66.67%。此外,检出率仅为 33.33%的只有 β－硫丹(β－End)和 α－硫丹(α－End)这 2 种物质。此外,检出率为 0 的主要有灭蚁灵(七氯化茚)、艾氏剂等其他物质。在总有机氯农药类中占比仅为 0.21%、0.12% 的是氯丹(TC＋CC)和硫丹(α－End＋β－End)这 2 种物质。从上述结果得知,在历史上 HCHs、HCB 和 DDTs 曾经在河南省农田中使用,在总有机氯农药类 OCPs 物质中占比最高的是 HCHs,为 56.01%。由此可知,河南省农田土壤有机氯农药类 OCPs 物质污染的主要物质为 HCHs,其 26.09 μg/kg 的很高残留量说明是较大的使用量导致的,且很少使用或者是没有使用灭蚁灵、艾氏剂等。氯丹类物质 TT 的平均含量为 0.09 μg/kg、氯丹类物 CC 的平均含量为 0.08 μg/kg,很少有大于 1.0 μg/kg 的情况,而两者的检出率也比较低,分别为 0.15%、0.06%。从化学结构上来看,氯丹的特点是降解难度高,属于高残留农药的一种。而从河南省农田土壤中实际存在的较低残留量的氯丹来看,氯丹在以往的使用并不多,且范围较小。结果显示当地的土壤因为使用的氯丹量很小而没有受到危害。

表 1　河南省农田土壤有机氯农药 OCPs 含量

农田类型	含量(μg/kg)									
	HCHs	HCB	DDTs	TC	CC	α－End	β－End	TN	CN	∑OCPs
水田	15.12	31.45	10.45	0.58	0.00	0.00	0.27	0.49	0.00	45.76
果园	13.43	29.67	7.34	0.12	0.26	0.00	0.00	0.21	0.16	51.23
菜地	9.11	24.34	9.13	0.00	0.13	0.06	0.19	0.16	0.19	57.12
平均值	12.55	28.49	8.97	0.23	0.13	0.02	0.15	0.29	0.12	51.37
检出率	100%	100%	100%	66.67%	66.67%	33.33%	33.33%	66.67%	66.67%	100%
占 OCPs 比例	56.01%	34.47%	8.92%	0.15%	0.06%	0.04%	0.08%	0.17%	0.08%	100%

2.2　河南省农田土壤有机氯农药垂直方向残留状况

图 1 表示河南省农田土壤中 OCPs 垂直方向分布和残留状况。随着土层深度的增加,河南省农田土壤中 OCPs 农药也呈急剧下降趋势,这表明河南省农田中 0～10 cm 的土壤表层集中了大部分的 OCPs 农药,具有非常明显的垂直分布的“表聚性”。通过对河南省不同类型农田土壤中 OCPs 平均含量分析发现,不同 OCPs 组分差异较大。水田的 TC、CC、α－End、β－End、HCHs、HCB、TN 和 CN 含量大于果园和菜地,在相同的土层中也是同样的结果。值得注意的是,在不同类型的农田土壤中,之间关系表现为不显著($P>0.05$)的是 CC 和 β－End。尤其是那些 <1 mm 的小团粒和微团粒中,集中了较多的土壤负电荷,广泛地存在于水田土壤的耕层当中,由此可见,水田土壤中的机械组成主要受到了 OCPs 高残留的较大影响。此外,由于水田土壤经常处于有利于累积有机

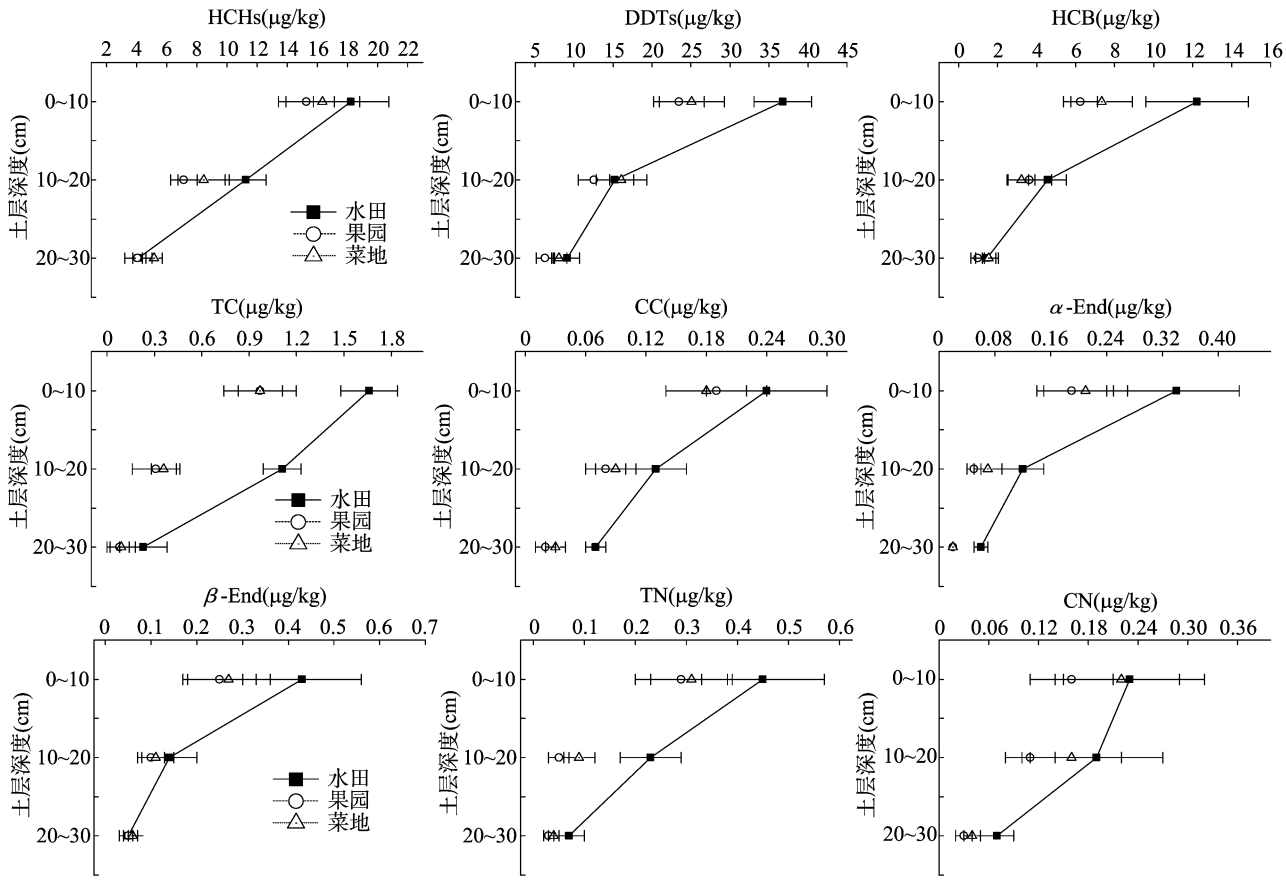


图1　有机氯农药类 OCPs 农药垂直方向残留状况

质的嫌气环境,OCPs 残留较多主要原因是在水田土壤之中存在着较多的有机质,这种有机质最大的特点就是对 OCPs 有很强的吸附性。

2.3　河南省农田土壤 DDTs 分布特征

表 2 显示,在土壤中之所以会检测出 DDTs,有 2 个方面的原因导致:一是被 DDT 严重污染;二是长期暴露在空气中发生了风化。由表 2 可知,o,p' – DDT 的占比为 56.78% ~ 63.58%,p,p' – DDT 的占比为 12.89% ~ 18.27%,p,p' – DDD 的占比为 8.14% ~ 13.25%,p,p' – DDE 的占比为 0.98% ~ 2.08%,o,p' – DDD 的占比为 1.89% ~ 3.18% 和 o,p' – DDE 的占比为 8.24% ~ 10.74%,p,p' – DDE、o,p' – DDT 是河南省农田土壤中比例最低和最高的 2 种物质。占比最高的 o,p' – DDT 就是河南省农田土壤中 DDT 类污染物的主体物质。通常而言 DDT 在好氧和厌氧条件下会降解为 2 种物质:一种是 DDE;另一种则为 DDD。从研究中可以发现,通过在农田土壤的检测中发现了 DDT、DDE 以及 DDD 类化合物存在的情形可以推测,我国曾经大量使用过 DDT,同时从这 3 种物质的含量来看,最多为 DDE,最少为 DDD,因为 DDE 是 DDTs 的主要转化产物,所以从 DDD 含量最少能够分析出本次研究中农田土壤的环境不是厌气环境,而是好气环境。

表 2　河南省农田土壤 DDTs 分布特征

农田类型	DDTs 组成及所占比例(%)					
	p,p' – DDT	p,p' – DDD	p,p' – DDE	o,p' – DDT	o,p' – DDD	o,p' – DDE
水田	12.89	11.36	0.98	63.58	2.95	8.24
果园	15.32	8.14	2.08	60.54	3.18	10.74
菜地	18.27	13.25	1.47	56.78	1.89	8.34
均值	15.49	10.92	1.51	60.30	2.67	9.11
P	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
F	69.25	78.21	69.87	62.58	52.37	59.74
CV(%)	17.38	23.67	36.50	5.65	25.74	15.54

通过图 2 来对比(DDD + DDE)/DDT 的值可以发现其在经过长期的生物、化学、物理等变化而使得 DDT 含量出现了变化,如果近期存在 DDTs 输入,则其比值小于 1,即这个比值能够直接反映 DDT 的输入情况和具体的降解程度。从图 2 可以看出,河南省农田土壤中(DDD + DDE)/DDT 的比值都在 1 以下,这表明河南省农田土壤的 DDT 基本没有降解,应该是残留污染。值得注意的是,通过 p,p' – DDT 的检测值推测可能存在新的污染源。

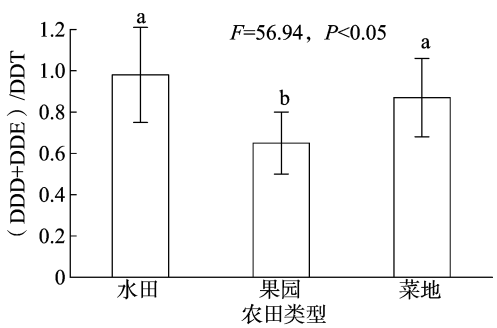


图2　河南省农田土壤 (DDE+DDD)/DDT 分布特征

2.4　河南省农田土壤 HCHs 分布特征

由表 3 可知,HCHs 检出率为 100%,而 HCHs 是由 22.51% ~ 24.29% 的 α – HCH、47.32% ~ 52.07% 的 β – HCH、14.49% ~ 21.06% 的 γ – HCH 和 7.89% ~ 11.35% 的 δ – HCH 构成。由此可以看出,β – HCH 的平均含量是最高的,最低的为 δ – HCH,而在这些物质当中,占比相对较高且潜在危害性很大的是 α – HCH 和 β – HCH 这 2 种。其中 β – HCH 能够在环境中保存很久,这主要是因为它的降解难度最大,同时它的吸附性较强,最重要的是具有很强的致癌性。本次研究当中,占比较高是含量为 47.32% ~ 52.07% 的 β – HCH,由此可知在该环境中 HCHs 一直在发生变化,此外,土壤 β – HCH 来源之一有可能是大气沉降。

表 3　河南省农田土壤 HCHs 分布特征

农田类型	HCHs 组成及所占比例(%)				α – HCH/γ – HCH
	α – HCH	β – HCH	γ – HCH	δ – HCH	
水田	22.51	49.56	16.58	11.35	0.98
果园	24.29	52.07	14.49	9.15	1.23
菜地	23.73	47.32	21.06	7.89	0.83
均值	23.51	49.65	17.38	9.46	1.01
P	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
F	69.32	58.41	56.38	61.08	
CV	3.87	4.79	19.32	1.85	

2.5　有机氯农药与养分之间的 Pearson 相关性分析

Pearson 相关系数分析方法是本研究中采用的主要研究方法,旨在对河南省农田土壤中的总有机碳(TOC)和 OCPs 存在的关系进行分析。并在此基础上对 OCPs 含量和分布的影响因素中的 TOC 进行评估。分析结果(表 4)显示,HCHs、HCB、OCPs 与 TOC 之间的相关系数分别为 0.923、0.890 和 0.889,这说明它们之间存在着极为显著的正相关关系($P < 0.01$),α – End 和 β – End 与 TOC 之间的相关系数是 0.654、0.602,这说明它们之间存在着显著的正相关关系($P < 0.05$),此外,分析结果还表明之间不存在显著关系($P > 0.05$)的是 DDTs 与 TOC 这 2 种物质。由上述分析可知,土壤中的 TOC 含量会对 OCPs、HCHs、HCB 含量产生较大的影响。分析结果表明 DDTs 与九氯(TN + CN)类农药、HCB 与九氯(TN + CN)类农药、HCB 和 HCHs 与 DDTs、OCPs 总含量与 CHs、DDTs 和 HCB 含量之间都存在明显的正相关关系。由此可以推断,不管是在输入来源方面,还是在分布机制上,九氯(TN + CN)类农药与土壤中的 HCHs、HCB、DDTs、HCB、DDTs 都可能一致。

3　讨论

OCPs 的降解要通过一系列的物理及化学反应,在这一过程中诸多的环境因素会对之产生影响,同时土壤残留量还受到植被特征及生长环境、土壤特性、农药使用量等制约[8-9,17];尽管我国早已禁用有机氯农药,但通过本研究发现,仍然能在河南省农田土壤中检测出有机氯农药残留:其中均检测到了 HCHs、HCB 和 DDTs,三者高达残留总量的九成,α 及 β – 硫丹、反式及顺式氯丹、反式及顺式九氯类农药亦有不同程度的检出,未检测出硫丹硫酸盐、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、七氯、外环氧七氯和甲氧滴滴涕,氯丹残留量约占 2%,

表 4　有机氯农药与养分之间的 Pearson 相关性分析

名称	相关系数									
	TOC	HCHs	DDTs	HCB	TC	CC	α－End	β－End	TN	CN
HCHs	0.923**									
DDTs	−0.114	0.916**								
HCB	0.890**	0.903**	0.145							
TC	−0.074	0.156	0.087	−0.236						
CC	−0.213	0.023	0.1369	−0.569*	0.872**					
α－End	0.654*	0.178	−0.205	0.102	−0.102	−0.059				
β－End	0.602*	0.356	−0.198	0.203	−0.247	0.158	0.702**			
TN	0.324	−0.032	0.623*	0.617*	0.552*	0.204	0.230	−0.102		
CN	−0.158	−0.147	0.724*	0.536*	0.635*	0.756**	−0.089	−0.232	0.756**	
OCPs	0.889**	0.865**	0.917**	0.621*	0.147	0.258	−0.515*	−0.114	0.583*	−0.147

注：“**”相关性在 0.01 水平上显著（双尾），“*”相关性在 0.05 水平上显著（双尾）。

硫丹约占 1%，这与 OCPs 本身特性有较大关系，如农药本身的扩散强弱、水溶性等。特性不同导致其对环境的影响效果也不同，七氯、艾氏剂等残留性弱，而 DDT 和狄氏剂则具有较长的残留性。试验表明河南农田土壤受 HCHs、HCB 和 DDTs 的影响较大，其中 DDTs 占比较高，是主要的农药污染之一；而狄氏剂、七氯等残留微乎其微。

在本次试验中，所有的样品均检测出了 DDTs，检测值位于 7.34～10.45 μg/kg 之间，并达到了 8.97 μg/kg 的平均值，而一级土壤 DDTs 的标准限量为 50 μg/kg[18-19]，说明未超过限值。HCB 虽然具有持久污染性，但土壤样品中 HCB 含量较低，其残留量平均值为 28.49 μg/kg，明显低于限值 50 μg/kg[20]。氯丹类物质检出率为 66.67%，平均含量仅仅为 0.23 μg/kg，说明土壤氯丹残留量并不高；硫丹检出率为 33.33%，平均含量为 0.15 μg/kg，说明历史上使用量并不大。

自 DDTs 禁止使用以来，土壤中的 DDTs 含量明显下降，随着时间的推移，目前土壤中的 DDTs 含量检测值已经处于较低水平，且主要的降解产物为 DDD 和 DDE。因此，该残留性常用（DDD＋DDE）/DDT 来表示，假如该比值在 1 以下，意味着该地区历史上曾经不同程度地使用过 DDTs。对河南省的农田土壤样品研究发现，该比值低于 1，说明该区域的农田土壤依然受到了 DDTs 残留污染，更说明历史上该区域曾经较大范围使用过该种有机农药，其产生的长久污染残留至今未能完全消除。一般情况下，α－HCH/γ－HCH 的比值用来表示 HCH 的污染性，其正常比值范围在 4～7 间，一旦比值超出这个范围，则表明环境变化对 HCH 产生了较明显的影响；通过研究发现，河南省农田土壤研究样品中该比值低于 4，意味着土壤 HCH 受到了明显的环境变化因素影响。另外，分析发现菜地和水田土壤的 α－HCH/γ－HCH 比值均在 1 以下，表明对菜地和水田土壤而言，其 HCH 同系物之间已经产生了相互的转化，土壤中的 γ－HCH 残留相对较多，除了历史使用量的影响之外，菜地和水田土壤 HCHs 还可能有新的使用途径残留。HCH 最主要来源于林丹，林丹依然在作为杀虫剂的一种成分，且其拥有高达 99% 的 γ－HCH 含量，就本研究果园土壤而言，γ－HCH 污染源可能来自林丹；另外，就 HCH 的 4 种异构体含量而言，占比较高的是 β－HCH，这意味着在长期的降解之下，β－HCH 含量并没有相应减少，这主要与其特性有较大关系。

本研究采用 Pearson 分析法对数据相关性进行了分析，从中不难看出，TOC 在 0.01 的显著性水平下与 HCHs、HCB、OCPs 存在明显的正相关关系，说明紧密度高且变化趋势相同，更表明其对三者含量产生的影响较大，同时很大程度上决定着 OCPs 含量；其与 α－End、β－End 在 0.05 的显著性水平下具有明显的正相关关系；与 DDTs 的关系微乎其微。

4　结论

（1）就河南省农田土壤有机氯农药残留而言，约 99% 的含量是 HCHs、DDTs 和 HCB，其中 HCHs 占比最高，带来的污染较大，总体来说其 DDTs 含量在国家标准限值之下，表明总体污染程度不高。

（2）就河南省农田土壤而言，其氯丹、九氯、硫丹的残留量并不高，且低于限值，表明其残留性较弱，目前并没有对土壤造成显著的损害，而狄氏剂、七氯、灭蚁灵等残留量更是微乎其微，说明土壤受其影响可以忽略不计。

（3）河南农田土壤中 OCPs 农药残留具有显著的垂直分布特性：各指标与土层深度的变化具有显著的负相关关系，因土层的深度增加而表现出含量的显著降低，且降低幅度因土层的垂直深度增加而加大；不同 OCPs 分组具有较大不同，具体表现为水田最为明显，其次是果园，而菜地土壤表现最不明显。

（4）河南农田土壤 DDTs 含量大小具体如下：*o*,*p*′－DDT＞*p*,*p*′－DDT＞*p*,*p*′－DDD,*o*,*p*′－DDT 占比较高；HCH 平均值大小具体如下：β－HCH＞γ－HCH＞α－HCH＞δ－HCH，通过研究发现 α－HCH 和 β－HCH 的残留持久性更强，α－HCH/γ－HCH 比值在 1 之下，HCH 同系物间的相互转化已经产生了，土壤中的 γ－HCH 残留相对较多。

（5）Pearson 分析结果显示，TOC 在 0.01 的显著性水平下与 HCHs、HCB、OCPs 存在明显的正相关关系，说明紧密度高且变化趋势相同，更表明其对三者含量产生的影响较大，同时很大程度上决定着 OCPs 含量；其与 α－End、β－End 在 0.05 的显著性水平下具有明显的正相关关系。

参考文献：

[1] Fleming L, Mann J B, Bean J, et al. Parkinson's disease and brain levels of organochlorine pesticides[J]. Annals of neurology, 1994, 36

(1):100 – 103.
[2] Cromartie E, Reichel W L, Locke L N, et al. Residues of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls and autopsy data for bald eagles[J]. Pesticides Monitoring Journal,1975,9(1):11 – 14.
[3] Kutz F W,Wood P H,Bottimore D P. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue[M]//Reviews of environmental contamination and toxicology. New York: Springer,1991:1 – 82.
[4] Yang Y Y, Toor G S, Williams C F. Pharmaceuticals and organochlorine pesticides in sediments of an urban river in Florida, USA[J]. Journal of Soils and Sediments,2015,15(4):993 – 1004.
[5] Eqani S A M A S, Malik R N, Cincinelli A, et al. Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish:the case of River Chenab[J]. Science of the Total Environment,2013,450:83 – 91.
[6] Ali U,Syed J H,Malik R N,et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: a review [J]. Science of the Total Environment,2014,476:705 – 717.
[7] Barakat A O,Khairy M,Aukaily I. Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt[J]. Chemosphere,2013,90(9):2467 – 2476.
[8] 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.
[9] 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.
[10] 龚钟明,曹　军,朱雪梅,等. 天津市郊污灌区农田土壤中的有机氯农药残留[J]. 农业环境保护,2002,21(5):459 – 461.
[11] 赵　玲,马永军. 有机氯农药残留对土壤环境的影响[J]. 土壤,2001,33(6):309 – 311.
[12] 游远航,祁士华,叶　琴,等. 土壤环境有机氯农药残留的研究进展[J]. 资源环境与工程,2005,19(2):115 – 119.
[13] 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.
[14] 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.
[15] 赵中华,张　路,于　鑫,等. 太湖表层沉积物中有机氯农药残留及遗传毒性初步研究[J]. 湖泊科学,2008,20(5):579 – 584.
[16] 李炳华,任仲宇,陈鸿汉,等. 太湖流域某农业区浅层地下水有机氯农药残留特征初探[J]. 农业环境科学学报,2007,26(5):1714 – 1718.
[17] 袁旭音,王　禹,陈　骏,等. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 环境科学,2003,24(1):121 – 125.
[18] 史双昕,周　丽,邵丁丁,等. 北京地区土壤中有机氯农药类 POPs 残留状况研究[J]. 环境科学研究,2007,20(1):24 – 29.
[19] 孙　可,刘希涛,高　博,等. 北京通州灌区土壤和河流底泥中有机氯农药残留的研究[J]. 环境科学学报,2009,29(5):1086 – 1093.
[20] 张　瑜,吴以中,宗良纲,等. POPs 污染场地土壤健康风险评价[J]. 环境科学与技术,2008,31(7):135 – 140.

(上接第 246 页)

版社,2000:20 – 25.
[16] 黄瑞卿,王　果,汤榕雁,等. 酸性土壤有效砷提取方法研究[J]. 农业环境科学学报,2005,24(3):610 – 615.
[17] Chao A. Nonparametric estimation of the number of classes in a population[J]. Scandinavian Journal of Statistics,1984,11(4):265 – 270.
[18] 赵　彤. 宁南山区植被恢复工程对土壤原位矿化中微生物种类和多样性的影响[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2014:20 – 25.
[19] 王伏伟,王晓波,李金才,等. 施肥及秸秆还田对砂姜黑土细菌群落的影响[J]. 中国生态农业学报,2015,23(10):1302 – 1311.
[20] 张　薇,胡跃高,黄国和,等. 西北黄土高原柠条种植区土壤微生物多样性分析[J]. 微生物学报,2007,47(5):751 – 756.
[21] 王忠全,游植麟,廖宗文. 土壤砷的吸持研究[J]. 农业环境保护,1996,15(6):274 – 276.
[22] 李道林,程　磊. 砷在土壤中的形态分布与青菜的生物学效应[J]. 安徽农业大学学报,2000,27(2):131 – 134.
[23] Onken B M, Adriano D C. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions[J]. Soil Science Society of America Journal,1997,61(3):746 – 752.
[24] 王援高,陆景冈,潘洪明. 茶园土壤砷的形态研究[J]. 浙江农业大学学报,1999,25(1):10 – 12.
[25] 魏显有,王秀敏,刘云慧. 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究[J]. 河北农业大学学报,1999,22(3):28 – 30.
[26] 高　雪,王亚男,曾希柏,等. 外源 As(Ⅲ)在不同母质发育土壤中的老化过程[J]. 应用生态学报,2016,27(5):1453 – 1460.
[27] Yang J K,Barnett M O,Zhuang J,et al. Adsorption,oxidation,and bioaccessibility of As(Ⅲ) in soils[J]. Environmental Science & Technology,2005,39(18):7102 – 7110.
[28] Lorenz N,Hintemann T,Kramarewa T,et al. Response of microbial activity and microbial community composition in soils to long – term arsenic and cadmium exposure[J]. Soil Biology & Biochemistry,2006,38(6):1430 – 1437.
[29] Elshahed M S, Youssef N H, Spain A M, et al. Novelty and uniqueness patterns of rare members of the soil biosphere[J]. Applied and Environmental Microbiology,2008,74(17):5422 – 5428.
[30] Sheik C S,Mitchell T W,Rizvi F Z,et al. Exposure of soil microbial communities to chromium and arsenic alters their diversity and structure[J]. PLoS One,2012,7(6):e40059.
[31] Achour A R,Bauda P,Billard P. Diversity of arsenite transporter genes from arsenic – resistant soil bacteria[J]. Research in Microbiology,2007,158(2):128 – 137.
[32] Costa P S,Scholte L L,Reis M P,et al. Bacteria and genes involved in arsenic speciation in sediment impacted by long – term gold mining[J]. PLoS One,2014,9(4):e95655.
[33] Poirel J,Joulian C,Leyval C,et al. Arsenite – induced changes in abundance and expression of arsenite transporter and arsenite oxidase genes of a soil microbial community[J]. Research in Microbiology,2013,164(5):457 – 465.