

吴县有机氯农药对土壤、作物和水体的污染研究

马杏法 张水铭 钱敏仁*

(中国科学院南京土壤研究所) (吴县环境保护局)

本研究以吴县作为农药投放点,研究农药对土壤、作物和水体的污染规律,为控制污染,保护水源提供科学依据。

法”一书^[1]。

二、结果与讨论

一、试验设计和方法

(一) 土壤、作物、水体有机氯农药调查

农田土壤调查,在全县各公社(乡)每一生产大队(村)的面积上随机采 20 个样点,将等量样本粉碎充分混匀,制成一个平均试样。山区的林、草地土壤调查,以每一山区为单位,分别在山脚、山坡和山顶选择代表性地段采平均样。作物农药污染调查,在全县内,当作物成熟时在田间随机采集小麦、大麦、元麦、早稻、双季晚稻和单季晚稻。水体污染调查,在吴县境内主要河流的上游(即河流入境处)、中游和下游(即河流出境处),在阳澄湖湖区及出、入该湖河口,设采样点,定期采集水样分析。

(二) 设立土壤、水体农药残留动态观察点

在吴县主要水稻土区,蠡口(粉质黄泥土)、胜浦(壤质黄泥土)、光福(黄泥土)、越溪(黄泥土)等地埋设渗水计(深 1m),定期采集土壤、田水、浅层地下水,测定农药残留量的变化。

(三) 分析方法

土壤、水和粮食中有机氯农药残留物的分析采用气相色谱法,参照“环境污染分析方

(一)、有机氯农药对土壤的污染

1. 概况

吴县土壤资源比较丰富,在山区有地带性黄棕壤,也有石灰性土。在广大平原、圩区和湖荡分布有各种水稻土和沼泽土。全县耕地面积 119 万多亩,水稻土近 90%,主要是黄泥土、壤质黄泥土和粉质黄泥土,常年种植稻、麦、油菜和绿肥。是高产粮区。为保证丰收,自 1955 年推广使用六六六以来,使用有机氯农药近三十年。根据统计资料计算,近年来有机氯农药使用量平均每年每亩耕地使用六六六(原药) 435g, DDT (原药) 12g。1981 和 1982 年是近年来使用有机氯农药最多的年份,从 1983 年开始大大缩减,直至 1984 年平均每亩耕地六六六使用量为 119g, DDT 为 1 g。

2. 土壤中有机氯农药残留状况

1982—1983 年在全县范围进行了土壤农药污染调查。在当年大量使用农药之前采集农田土壤样本 822 个,山区林、草地土壤样本 44 个,山区经济作物土壤样本 18 个。农药残留量分析结果表明,全县农田土壤六六

* 现调苏州市环境保护局

注: 安琼(中国科学院南京土壤研究所)、叶佳元同志(吴县环保局)参加部分工作。

六(含异构体)的残留量为 0.035—3.669ppm, 平均为 0.306ppm, DDT (含异构体和分解产物)的残留量为 0.013—5.747ppm, 平均为 0.147ppm. 从 822 个农田土壤样本的有机氯农药残留量的分布范围(图1、2)表明, 87.2% 的样本六六六残留量低于 0.5ppm, 92.2% 的样本 DDT 残留量低于 0.3ppm. 六六六在土壤中的残留量水平和国内其它稻区基本相同^[2].

在山地丘陵区, 调查了南阳山、邓蔚山、天平山、灵岩山、穹窿山、七子山、东洞庭山和西洞庭山等, 山区林、草地土壤中六六六残留量为 0.026—0.202ppm, 平均为 0.071ppm, DDT 为 0.012—0.164ppm, 平均为 0.048ppm. 山区林、草地土壤中的农药残留物主要来源

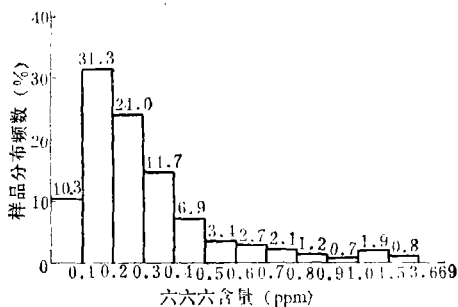


图1 农田土壤六六六残留量的分布范围

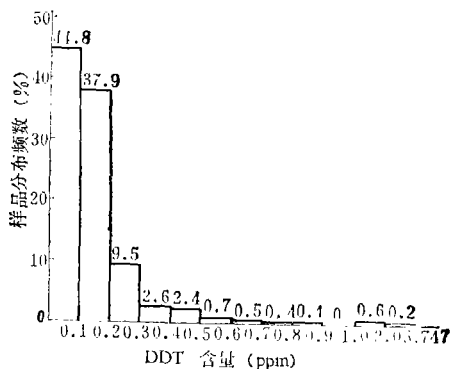


图2 农田土壤 DDT 残留量的分布范围

于附近农田使用农药后经大气飘移, 通过沉降和降水带入土壤, 一般残留量都小于 0.1ppm. 只有在靠农田较近的地区, 土壤中的农药残留物会出现 0.1—0.2ppm. 对山区经济作物用地, 主要调查了茶园、桑园、果园和苗圃, 土壤中六六六残留量在 0.048—1.995ppm 范围, 平均为 0.248ppm, DDT 在 0.021—1.037ppm, 平均为 0.298ppm. 一般在靠近城镇, 施用垃圾较多的园地有机氯农药残留量较高.

3. 有机氯农药在土壤中的垂直分布

在吴县三种主要水稻土即黄泥土、壤质黄泥土和粉质黄泥土的土壤剖面中, 农药残留物主要分布在 20cm 范围内的表土层中, 在 40cm 以下土层农药残留量较低 (小于

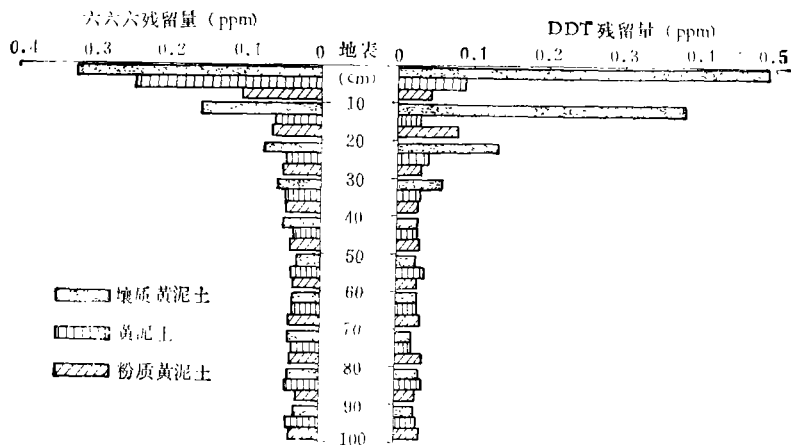


图3 土壤中六六六、DDT 残留物的垂直分布

0.05ppm) 而且差异不大(图 3)。这是由于有机氯农药是一种疏水性化合物,水溶性极低,另外土壤颗粒特别是土壤中的有机质具有吸附有机氯杀虫剂的特性,所以向土壤下层移动很少。然而,本地区农药使用历史较长,少量的农药已向土壤下层移动较深。有机氯农药在水稻土中降解较快,而农药在土壤中移动又缓慢,所以尽管表土中农药残留量受农药使用量所制约,而土壤下层农药残留量仍较低。

4. 土壤中六六六各异构体的含量

有机氯农药在渍水土壤中降解较快^[3,4]。

经实验证明,在渍水土壤中六六六四种异构体的降解速率: γ -六六六 $>$ α -六六六 $>$ β -六六六和 δ -六六六,而 α -六六六在原药中含量高(65—70%), β -六六六含量低(5—6%)。当六六六施入土壤后,在较短的时间内 α -六六六/ β -六六六之比值在发生变化。田间试验结果(表 1)表明,农田施用六六六后,麦田经 40 多天,稻田经 20 多天,土壤中六六六残留物中其 α -/ β -值就接近于 1,随后逐渐变小。从吴县农田土壤农药污染调查中发现,六六六残留物中 α -/ β -值变化较大(表 2),土壤中六六六残留量较高的地区其 α -/ β -值都大于

表 1 施用六六六后各异构体在土壤中的变化

采样日期	摘 要	残留量 (ppm)	异构体含量(%)				α -六六六/ β -六六六 值	作 物
			α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六		
82, 4, 8	施农药前	0.173	26.0	57.8	5.8	10.4	0.45	小 麦
6, 4	第一次施药后 42 天	0.706	38.8	39.8	9.2	12.2	0.97	小 麦
7, 6	第一次施药后 74 天	0.250	28.8	54.0	6.4	10.8	0.53	水 稻
8, 5	第二次施药后 8 天	0.548	40.9	30.3	9.1	19.7	1.35	水 稻
9, 7	第三次施药后 20 天	0.877	39.6	36.7	5.0	18.7	1.08	水 稻
10, 5	第三次施药后 48 天	0.319	18.8	55.5	5.6	20.1	0.34	水 稻
83, 4, 10	施农药前	0.297	16.8	62.3	5.7	15.2	0.27	小 麦

表 2 农田土壤中六六六残留物异构体含量

地 点	样 数	六六六残留量 (ppm)		六六六各异构体含量(%)				α -六六六/ β -六六六 值
		范 围	平 均	α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	
浦 庄	16	0.076—0.230	0.149	34.9	49.0	8.1	8.0	0.71
渡 村	15	0.122—0.477	0.225	23.1	62.7	6.2	8	0.37
枫 桥	29	0.146—0.562	0.320	37.5	39.7	10.9	11.9	0.94
斜 塘	34	0.151—1.250	0.468	49.6	29.5	13.4	7.5	1.68
长 桥	21	0.071—3.669	0.602	51.7	34.7	7.6	6	1.49
陆 墓	22	0.259—2.212	0.617	59.8	26.7	8.6	4.9	2.24

1. 这可能是局部地区在调查采样前不久曾施用过农药,并非六六六残留物在土壤中积累。

5. 有机氯农药使用量与土壤残留量的关系

20 个公社(原始样本 464 个)的土壤平均残留量与农药使用量的相关分析见图 4。1982 年 4 月(农药施用前)调查,土壤中六六

六的残留量与近一年来的农药使用量之间的相关系数 $r = 0.899$, $n = 20$, $p < 0.01$, 但与前三年的平均使用量则 $r = 0.394$, $n = 20$, $p > 0.05$ 。说明历年来使用农药的数量对土壤残留量影响不大,而稻田土壤中六六六的残留量在很大程度上决定于最近一年的六六六使用量。表明六六六农药虽然持留性较长,但在水稻区土壤中无显著的积累现象。

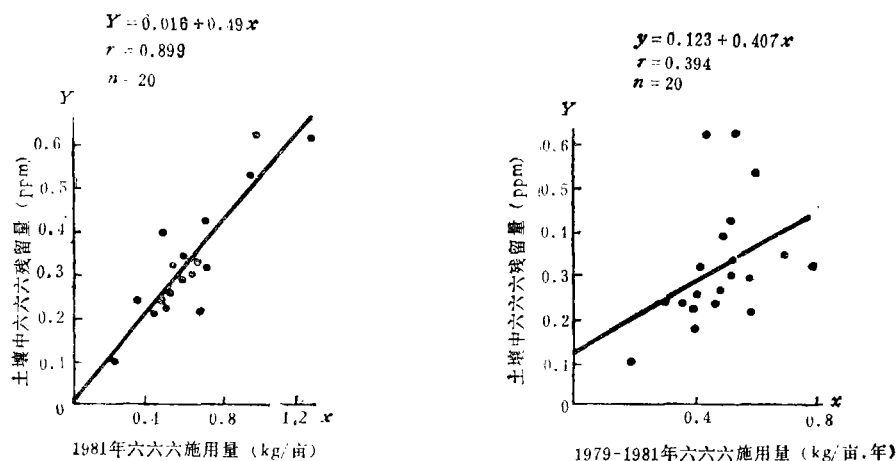


图4 六六六的施用量与土壤残留量的关系

6. 有机氯农药在稻田土壤中的消失状况
在施用有机氯农药的定点观察区, 年平均每亩使用六六六 (原药) 531g, DDT (原药) 42g, 从 4—10 月随着农药使用, 土壤中农药残留量变化很大 (图 5, 6), 但从每年 4 月上旬 (即使用农药以前) 采样分析得到的结果

(表 3) 表明农药残留量稳定在一定的范围内, 大致成平衡状态。

在停用有机氯农药的定点观察区, 土壤中农药残留物消失较为缓慢, 土壤中农药残留量越低消失的速度越慢, 经试验证明, 由于土壤的自净, 经 1—2 年后, 土壤中六六六、DDT 的残留量都小于 0.1ppm (表 4)

(二) 有机氯农药对主要作物的污染

吴县是以稻、麦为主的高产粮区, 有机氯农药也主要是在粮食作物上使用, 工作是在

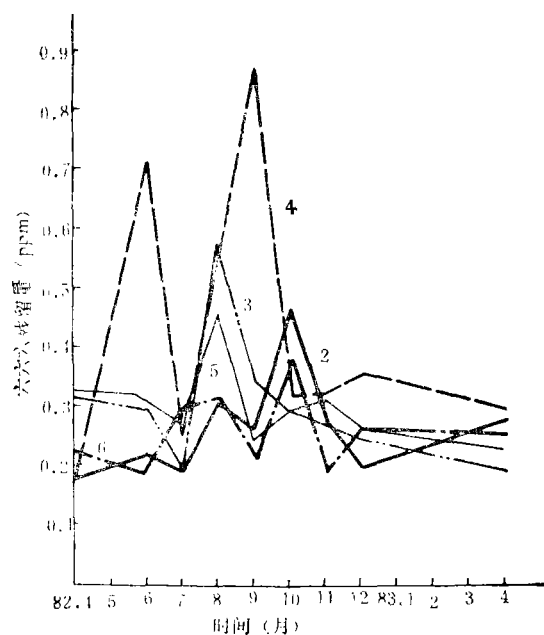


图5 稻田土壤中六六六残留量变化
2——徐舍2队, 3——徐舍3队, 4——徐舍4队,
5——徐舍5队, 6——徐舍6队

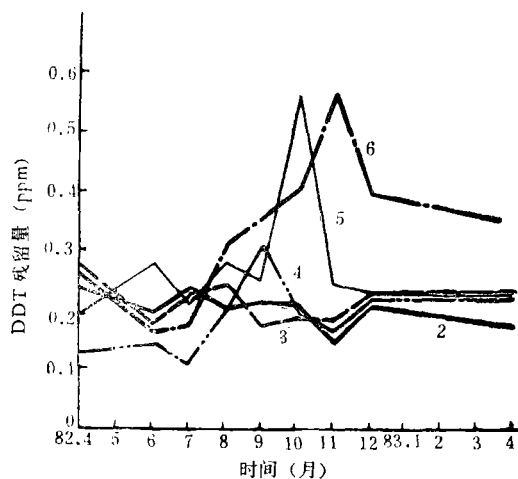


图6 稻田土壤中 DDT 残留量变化
2——徐舍2队, 3——徐舍3队, 4——徐舍4队,
5——徐舍5队, 6——徐舍6队。

表 3 施药稻田土壤中有机氯农药残留量的年变化

地 点*	六六六 (ppm)			DDT (ppm)		
	82 年 4 月	83 年 4 月	84 年 4 月	82 年 4 月	83 年 4 月	84 年 4 月
2	0.184	0.274	0.178	0.237	0.171	0.152
3	0.318	0.191	0.329	0.273	0.227	0.339
4	0.173	0.297	0.173	0.133	0.214	0.125
5	0.327	0.225	0.179	0.190	0.217	0.270
6	0.224	0.247	0.212	0.257	0.356	0.254
平 均	0.245	0.246	0.214	0.218	0.237	0.228

*越溪乡徐舍 2、3、4、5、6 队。

表 4 停用有机氯农药后土壤中农药残留物的消失状况 (ppm)

时 间 地 点		83 年 4 月	84 年						
			4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	11 月
蠡 口	六六六	0.104	0.083	—	0.074	0.069	0.064	0.053	0.034
	DDT	0.097	0.065	—	—	—	0.030	—	—
胜 浦	六六六	0.327	0.131	0.125	0.101	0.103	—	0.081	—
	DDT	0.488	0.261	0.231	0.151	—	—	—	0.070
越 溪	六六六	0.264	0.180	—	0.122	0.099	0.085	—	—
	DDT	—	0.202	0.179	0.110	—	—	—	—
光 福	六六六	0.490	0.208	0.199	0.197	0.136	0.125	0.103	0.081
	DDT	—	0.168	—	0.061	0.047	0.041	0.042	—

农药使用量较多的 1982 年进行。调查了夏熟作物：小麦、大麦、元麦和双季早稻，秋熟调查了双季晚稻和单季晚稻，其污染状况见表 5。

小麦、大麦和元麦在四月下旬防治粘虫时使用过一次农药，但是由于各品种生长期

抽穗迟，麦子受污染很轻。

早稻施用农药主要是在苗期，只有少数迟熟品种，在孕穗和始穗时遇到螟虫危害，施用一次农药防治，通过 22 个公社 107 个样本的分析，糙米中 100% 检出六六六，但其残留量都很低，只有个别样本超标（占 1.9%），DDT 未检出。晚稻除苗期施用农药外，在水稻生长后期虫害严重，特别是稻飞虱的危害，严重影响产量，所以晚稻在生长后期往往施用农药较多，甚至在水稻灌浆期还要施用农药，所以晚稻糙米受污染严重，其平均农药残留量都超过卫生标准。

从早稻和晚稻糙米受污染的情况分析，作物受农药污染，主要是当季施用农药所致，粮食作物在抽穗以后，施用农药，就会造成严重污染。虽然目前土壤中存在农药残留物，对作物有些影响，但在粮食中积累都很低，只要在当季停止施用有机氯农药，粮食中的农

表 5 粮食有机氯农药污染状况

种 类	样数	六六六残留量(ppm)		超标率 (%)
		范 围	平均	
小麦	91	0.014—0.922	0.077	1.1
元麦	6	0.062—4.505	1.673	66.7
大麦(脱壳)	6	0.360—2.713	1.270	83.3
早稻糙米	107	0.024—0.850	0.067	1.9
单季晚稻糙米	70	0.153—2.699	0.763	58.6
双季晚稻糙米	70	0.103—2.920	0.640	44.3

不同，受农药污染的程度差异很大。治虫时早熟的元麦、大麦已抽穗，农药直接污染麦穗，麦子受污染严重，超标率 60% 以上。而小麦

药残留物将小于 0.05ppm。

(三) 有机氯农药对水体的污染状况

为了便于研究使用农药后对水体的污染状况,设吴县作为一个农药投放点,测定了进、出该县水体中农药残留量的变化,判断目前用药水平对水体的影响程度。为此目的在吴县较大的河流,即苏东河、胥江、木光河、浒光河、江南大运河、元和塘、娄江和吴淞江等八条河流的上游(即河流入境处)、中游、下游

表 6 吴县河水农药污染状况 (1984 年)

采样时间	河段	样数	六六六残留量 (ppb)	
			范 围	平 均
全 年	上游	22	0.602—1.376	0.934
	中游	17	0.709—1.304	0.978
	下游	18	0.773—2.236	1.148
	合计	57	0.602—2.236	1.015
九 月	上游	9	0.731—1.376	1.014
	中游	8	0.782—1.304	1.050
	下游	9	0.933—2.236	1.354
十二 月	上游	9	0.775—1.376	0.948
	中游	8	0.709—1.304	0.926
	下游	9	0.773—1.273	0.942

(即河流出境处)设采样点,分别在 84 年 4 月、9 月、12 月采样分析,全县河流水体中的

表 7 吴县主要河流农药污染状况 (1984)

河流名称	六六六残留量 (ppb)	
	范 围	平 均
苏 东 河	0.718—1.635	0.933
胥 江	0.731—0.933	0.803
木 光 河	0.602—0.933	0.770
浒 光 河	0.602—1.242	0.824
江南大运河	0.397—2.236	1.310
元 和 塘	0.912—1.376	1.187
娄 江	0.798—1.277	1.101
吴 淞 江	0.835—1.422	1.158

农药残留状况见表 6 和 7。全县河水六六六的检出率为 100%, DDT 残留量太低未检出。全年河水平均六六六残留量,上游为 0.934ppb,下游为 1.148ppb。吴县在当年的农药使用水平,可使水体中六六六污染物提高 0.21ppb。但是,各河流受污染程度不同,其中江南大运河受污染较重,胥江和木光河较轻。另外随季节的变化较大,在农药使用季节(9 月采样),农田水排入江河使水体平均提高 0.34ppb。在枯水季节(12 月采样),上游水体农药残留量为 0.948ppb,下游为 0.942ppb,上、下游基本相同。

阳澄湖汇集吴县、常熟、昆山等县市的河

表 8 阳澄湖水体六六六污染状况

地 点*	样 点	9 月份水中残留量 (ppb)		12 月份水中残留量 (ppb)	
		范 围	平 均	范 围	平 均
阳 澄 湖	5	0.731—1.224	0.956	1.108—1.235	1.165
阳澄中湖	4	0.966—1.162	1.071	1.050—1.189	1.119
阳澄西湖	8	1.200—1.721	1.453	1.087—1.254	1.146
全湖合计	17	0.731—1.721	1.217	1.050—1.250	1.145

* 阳澄湖分为阳澄湖、阳澄中湖、阳澄西湖。

表 9 停用有机氯农药的农用水体六六六残留状况

地 点	越 溪	胜 浦	越 溪	胜 浦	崧 口
采样时间	84 年 7 月	84 年 7 月	84 年 8 月	84 年 9 月	84 年 9 月
灌溉河水 (ppb)	1.147	1.398	2.057	0.934	1.118
农田水 (ppb)	1.017	1.272	1.474	0.875	0.541
浅层地下水 (ppb)	0.670	0.634	0.754	0.486	0.372

水,除受到吴县农田使用农药的影响外,还受到其它县市的影响。在全湖 17 个采样点的水样中六六六检出率 100%, DDT 未检出,湖水中六六六的残留量(表 8)为 0.731—1.721ppb。在农田施用农药期间(九月份采样)湖水中残留量较高,其中以阳澄西湖最高,说明阳澄湖受到吴县水体中污染物的影响较大。全湖两次采样湖水中六六六的平均残留量为 1.181ppb,接近于吴县河流出境处河水中六六六残留量(1.148ppb)。

农田使用农药是水体受污染的主要原因。在农田停止使用农药后,田水中六六六残留物都降低(表 9),这说明在停用有机氯农药后土壤没有大量污染物流出,并且土壤可以吸附和降解水体中的农药残留物,逐步净化水源。

三、小 结

(一) 有机氯农药在水稻土地区的土壤中没有明显积累,土壤中农药残留量高低和当年使用农药有关,在农药使用较多时,1982 年全县耕地土壤六六六残留量平均为 0.306ppm, DDT 为 0.147ppm。在未使用农药的山地,土壤中六六六残留量平均为 0.071ppm, DDT 为 0.048ppm。山地经济作物区土壤中六六六为 0.248ppm, DDT 为 0.298ppm。通过田间观察试验证明,有机氯农药施入稻田后,在土壤中消失较快,在高温季节,施用农药经一个月后大部分已消失。而残留在土壤中的残留物,虽然消失较慢,但在停止使用有机氯农药 1—2 年后,通过

土壤自净,土壤中有机氯农药残留量将小于 0.1ppm。

(二) 通过吴县主要作物,水稻和三麦的农药污染调查分析,主要是由于当季使用农药,特别是作物抽穗后施用农药而造成粮食严重污染,目前吴县农田土壤中的农药污染物,不会导致粮食污染。一但停用有机氯农药,粮食中的有机氯残留物就小于 0.05ppm。

(三) 水体污染主要是农药使用后农田排水进入江河所致,全县水体六六六残留量平均为 1.077ppb,水体中有机氯农药残留物均未超过我国渔业水质标准。通过试验证明农田土壤没有大量污染物流入水体,并且土壤对水体中的农药残留物有净化能力。

(四) 目前有机氯农药虽然使用不多,不注意安全使用,也会造成局部污染。建议选择安全期使用有机氯农药,如可在作物苗期使用,禁止在作物抽穗后使用,可避免粮食受污染。在暴雨季节不用有机氯农药,在施用农药后使田水自然落干,就能减轻农药污染水体。

(五) 鉴于吴县目前有机氯农药的污染状况,可以认为在有机氯农药禁用后,不经任何治理,全县也将不会出现有机氯农药严重污染问题。

参 考 文 献

- [1] 《环境污染分析方法》编辑组,环境污染分析方法,第 313—329 页,科学出版社,1980。
- [2] 张水铭等,土壤学报,20(1), 79—84(1983)。
- [3] Sethunathan, N., Residue Reviews, 47, 134—165 (1973)。
- [4] Guenzi, W. D., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 910 (1971)。