

上海市城区土壤中有机氯农药残留研究

蒋煜峰¹, 王学彤^{1*}, 孙阳昭², 王飞¹, 吴明红¹, 盛国英^{1,3}, 傅家谟^{1,3}

(1. 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200444; 2. 环境保护部斯德哥尔摩公约履约办公室, 北京 100044; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要 2007 年 3 月采用网格布点法采集 55 个上海市城区表层土壤样品, 采用气相色谱法对土壤中的有机氯农药(OCPs)残留进行了分析, 揭示了上海城区土壤中有机氯农药的残留水平、分布及来源. 结果表明, 试区土壤中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)和六氯苯均有较高的检出率, 在 95%~100% 之间, 残留含量范围分别为 $nd \sim 38.58 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.81 \sim 79.61 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.16 \sim 40.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 研究区域内土壤有机氯农药总残留范围在 $3.12 \sim 91.07 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 $22.33 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. OCPs 主要残留物为 *p,p'*-DDE, 占残留总量的 60% 以上. 有机氯农药残留相对较高的采样点分布在公园及绿化带. 有机氯农药组成特征表明土壤中有有机氯农药残留主要来源于历史使用. 与国内同类研究相比较, 试区土壤中有机氯农药的残留较低; 与国外比较, 试区土壤中有机氯农药残留量明显低于德国、阿根廷和波兰土壤中有有机氯农药的残留水平.

关键词 土壤; 有机氯农药; 滴滴涕; 六六六; 六氯苯

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)02-0409-06

Residues of Organochlorine Pesticides in Urban Soil of Shanghai

JIANG Yu-feng¹, WANG Xue-tong¹, SUN Yang-zhao², WANG Fei¹, WU Ming-hong¹, SHENG Guo-ying^{1,3}, FU Jia-mo^{1,3}

(1. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Office of the Stockholm Convention Implementation, Ministry of Environmental Protection of China, Beijing 100044, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract The 55 soil samples were collected from Shanghai urban areas in March 2007. The residues and distribution characteristics of organochlorine pesticides (OCPs) in the soil samples were investigated with gas chromatography. The results showed that HCHs, DDTs, and HCB were in the ranges of $nd \sim 38.58 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1.81 \sim 79.61 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.16 \sim 40.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The total OCPs concentrations in urban soil of Shanghai ranged from $3.12 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $91.07 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ with a mean of $22.33 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the *p,p'*-DDE took over 60% of the total OCPs. The main contaminated areas were distributed in the park and greenbelts. The composition of OCPs indicated that OCPs in soil samples mainly came from historical application. Compared to the reference data, the pollution burden in soil of Shanghai was lower than those in other areas of China and in German, Argentina and Poland.

Key words soil; organochlorine pesticides(OCPs); DDTs; HCHs; hexachlorobenzene(HCB)

有机氯农药作为持久性有机污染物(POPs)之一, 具有理化性质稳定、难以降解、容易在环境中积累等特点, 其对生态环境和人体健康的潜在风险一直是人们关注的焦点^[1]. 由于有机氯农药可以在环境中长期滞留, 并易在脂肪中积累及生物毒理学特征, 我国从 1983 年开始逐步禁用有机氯农药. 但是, 已有的研究表明, 尽管大部分有机氯农药已经禁用 20~30 a, 但其在土壤环境中仍有广泛的残留^[2-8].

土壤作为环境的一个重要组成部分, 它不仅可以承接来自其它环境介质的污染物, 还是其它环境介质的污染源, 对生态和人体健康构成危害. 如有机污染物可以通过土壤与大气的交换, 或者在表土遭侵蚀后进入水体, 也可以通过食物链进入动植物甚至人体中^[9-11]. 与农村土壤不同, 城市土壤中的有机污

染物可以通过不同方式直接影响人体健康^[11]. 因此, 对城市土壤中 OCPs 残留的研究已引起了研究者的关注^[12,13].

上海是全国经济发展的中心, 但在经济快速发展的同时, 由于环境管理和治理措施未能及时跟上, 导致了一系列环境污染问题的相继出现, 如以苏州河为代表的城市河流黑臭问题和吴泾等重工业区的大气污染问题等^[14]. 从已有的研究来看, 上海地区水体、沉积物、大气及生物体内的有机污染物已存在

收稿日期 2009-03-19; 修订日期 2009-07-21

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40830744); 国家科技支撑计划项目(2008BAC32B03); 上海市重点学科项目(S30109)

作者简介: 蒋煜峰(1977~), 男, 博士, 主要研究方向为土壤环境化学. E-mail: jiangyf7712@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wangxt0323@yahoo.com.cn

污染^[15-18],而目前,针对本区域内土壤中 POPs 残留、危害、来源、健康风险评价的研究工作却比较缺乏.本实验选取上海市作为研究区域,以不同功能区域内土壤作为研究对象,分析了研究区内土壤中 OCPs 残留及分布特征,研究 OCPs 的同系物残留状况,探讨 OCPs 的残留风险,以期为该地区的有机污染物风险评价提供基础数据.

1 材料与方 法

1.1 样品采集

在上海市城区(外环线以内,黄浦江以西)采用网格布点法采集了 55 个表层土壤(0~15 cm)样品(详见文献[18]).按照其功能不同划分为商业区(8 个)、绿化带(12 个)、居民区(12 个)、公园(6 个)和马路边样(17 个).采样前去除地表砾石及动植物残体,每一采样点采集 1 000 km² 内 5 点土样,均匀混合,作为该样点的代表性样品.样品于室温(20℃)风干,研磨过 100 目筛,低温保存至分析.

1.2 药品及试剂

OCPs 混合标样购自 Supelco (Bellefonte, PA, USA),其中包括:*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDT、 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、顺式氯丹、反式氯丹、六氯苯.回收率指示物为四氯间二甲苯.实验所用丙酮、二氯甲烷、正己烷为分析纯,采用全玻璃蒸馏系统二次蒸馏,并经色谱检验无杂峰.硅胶(100~200 目)在 130℃ 下活化 16 h,冷却后,加入 3% 高纯水去活化,平衡后密封存放于干燥器中备用.无水硫酸钠(分析纯)于 450℃ 马弗炉中灼烧 6 h,冷却后密封存于干燥器中备用.

1.3 样品分析

精确称取 10 g 土壤样品,与 10 g 无水硫酸钠混合均匀后,放入索氏脂肪抽提器的抽滤筒中,加入回收率指示物,在 500 mL 平底烧瓶中依次加入 200 mL 二氯甲烷与正己烷混合液(1:1,体积比),2 g 活化铜片,连续提取 24 h.提取液旋转蒸发至约 1~2 mL,以正己烷转换溶剂.将浓缩后的抽提液加入去活化硅胶柱分离净化.净化柱为 25 cm × 1 cm 内径的玻璃柱,依次装入棉花 6 g,硅胶 2 cm,无水硫酸钠.样品上柱后,依次用 80 mL 正己烷和 35 mL 二氯甲烷/正己烷(3:2,体积比)淋洗.将两部分淋洗液混合浓缩后,经正己烷转换溶剂,用高纯氮气吹至 0.2 mL,进行定量分析.

检测所用仪器为 Agilent (6890) 气相色谱仪配⁶³Ni 电子捕获检测器(ECD),色谱柱为 DB-XLB

(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为 He 气,进样口温度 275℃,采用不分流进样,进样量 1 μL,采用程序升温:初始温度 60℃,保持 2 min,然后以 5℃/min 速度升至 190℃,再以 10℃/min 速度升至 280℃,保持 10 min,至样品完全流出色谱柱.方法检测限、回收率及相对标准偏差见表 1.样品中指示物的回收率为 69%~94%.方法空白及样品空白中无待测物检出.

表 1 方法检测限、回收率及相对标准偏差

化合物	检测限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%	RSD/%
<i>p,p'</i> -DDD	0.016	94.15	6.72
<i>p,p'</i> -DDE	0.019	84.39	8.79
<i>p,p'</i> -DDT	0.027	89.58	5.36
<i>o,p'</i> -DDT	0.015	86.21	8.13
α -HCH	0.007	91.43	6.66
β -HCH	0.005	82.37	7.32
γ -HCH	0.010	89.89	7.98
δ -HCH	0.012	81.32	5.32
六氯苯	0.005	92.35	4.74
顺式氯丹	0.020	78.34	6.68
反式氯丹	0.015	78.80	5.54

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药残留状况

上海市城区土壤中 OCPs 残留状况见表 2.结果显示,上海市城区土壤中六氯苯、氯丹、DDTs 及 HCHs 的检出率相当高,为 69%~100%.土壤中 OCPs 残留总量范围在 3.12~91.07 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 22.33 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.其中 DDTs 占 OCPs 总含量比例最高,在 DDTs 异构体中以 *p,p'*-DDE 为主.DDTs 是上海市土壤中 OCPs 污染的主要物质,且可能使用量大,导致 DDTs 污染物在土壤中残留量较高.

2.2 六氯苯分布特征和来源

六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)为有机氯杀菌剂,主要用于小麦、大麦等谷类作物种子外膜防治真菌危害.环境污染的来源主要是农业生产应用和工业污染.农业生产中主要应用六氯苯作拌种以消除黑穗病;工业污染主要是六氯苯作为生产五氯酚和五氯酚钠中间体,在使用五氯酚钠的过程中会向环境释放六氯苯.分析结果显示,在本研究区域内,六氯苯检出率高达 100%.土壤样品中六氯苯残留最低值为 0.16 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,含量最高值为 40.25 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均浓度为 4.17 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.高的检出率表明,六氯苯是上海市城区土壤中普遍存在的一类持久性有机污染物.参照加拿大环境质量指南,农用

土壤中六氯苯的最大浓度不超过 $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而上海市土壤中最高值为 $40.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值约为限量值得 $1/17$, 说明上海市城区土壤样品中六氯苯含量较低. 城区土壤中六氯苯高浓度样点主要分布在绿化带及商业区, 其变化范围较大, 表明可能存在点污染源. 由于六氯苯有较低的蒸汽压和较高的挥发性, 残留在环境介质中的六氯苯较易以蒸汽形式存在或者吸附在大气颗粒物上, 在大气的带动下作远距离迁移. 而上海市土壤中六氯苯检出率很高, 同时大多数样品含量却较低, 表明其主要来源应该是近些年来区域大气沉降.

表 2 上海市城区土壤中有机氯农药残留状况¹⁾

Table 2 Concentrations of individual OCPs in soil samples from Shanghai

化合物	平均值 $/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	SD $/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	范围 $/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	检出率 /%
六氯苯	4.17	7.71	0.16 ~ 40.25	100
<i>o</i> , <i>p'</i> -DDT	0.57	0.44	nd ~ 1.83	95
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDD	1.65	2.89	0.18 ~ 20.30	100
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDE	9.63	11.31	1.02 ~ 54.46	100
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDT	1.32	1.58	nd ~ 6.78	96
DDTs	13.15	8.34	1.81 ~ 79.61	100
α -HCH	0.27	0.34	nd ~ 1.82	96
β -HCH	1.49	2.42	nd ~ 14.76	98
γ -HCH	1.07	4.55	nd ~ 34.04	98
δ -HCH	0.31	0.45	nd ~ 2.51	95
HCHs	2.19	3.17	nd ~ 38.58	98
顺式氯丹	0.48	0.93	nd ~ 6.73	91
反式氯丹	0.36	2.13	nd ~ 5.86	69
OCPs 总量	22.33	20.81	3.12 ~ 91.07	100

1) nd: 未检出

2.3 氯丹分布特征和来源

氯丹在自然界极难降解, 在土壤中残留时间可达 15 ~ 20 a, 能够在全球范围内进行长短距离迁移, 并沿着食物链浓缩放大, 具有致癌性、致畸、致突变性, 并且由于持久性和不溶于脂肪特性, 容易在生物体内聚集而难于排出体外. 我国曾在 20 世纪 80 年代禁止使用氯丹, 但由于南方地区白蚁危害严重, 1988 年重新生产并使用. 在本研究区域内土壤样品中, 氯丹检出率较高, 顺式氯丹检出率达 91%, 而反式氯丹检出率也有 69%. 反式氯丹浓度范围为 nd ~ $5.86 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均浓度为 $0.36 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 而顺式氯丹浓度范围在 nd ~ $6.73 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均浓度为 $0.48 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 根据荷兰关于土壤中氯丹污染界定, 氯丹的限量浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 研究区域内所有采样点含量均低于限定值, 说明目前上海市城区氯丹含量没有对土壤造成污染. 从上海市城区表层

土壤中氯丹含量来看, 其残留量并不高, 说明在历史上, 研究区域内氯丹的使用范围和使用量不是很大. 但从城区土壤中氯丹高检出率来看, 表明氯丹在上海市城区可能曾用于防治白蚁或是防治地下害虫, 导致城区土壤中仍有较高的检出率.

由于在环境中, 反式氯丹要比顺式氯丹易于降解, 所以, 顺式氯丹与反式氯丹的比值可以应用于区别是否有近期污染引入^[19]. 如果在环境介质中, 顺式氯丹/反式氯丹的比值 < 1 , 表明环境中无新的污染引入^[20]. 研究结果显示, 除部分采样点未检出外, 顺式氯丹/反式氯丹的平均值为 0.41, 范围在 0 ~ 2.01, 只有 3 个采样点其比值 > 1 , 表明上海市城区土壤中氯丹主要为历史污染.

2.4 DDTs 分布特征和来源

DDTs 含量为 DDE、DDD 和 DDT 含量之和. 从检测结果看 4 种 DDT 异构体及降解产物在上海市土壤表层都能够被检测到(表 2). 在研究区域内, *p*, *p'*-DDD 和 *p*, *p'*-DDE 的检出率最大, 均为 100%; 其次是 *o*, *p'*-DDT 和 *p*, *p'*-DDT, 检出率分别为 95% 和 96%. 上海市城区土壤样品中 DDTs 残留最低值为 $3.12 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 含量最高值为 $91.07 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均浓度为 $22.33 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 从残留量及检出率来看, *p*, *p'*-DDE 的残留最大, 其平均值为 $9.63 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. *p*, *p'*-DDD 的检出率虽然很高, 但样品的平均含量较低 ($1.65 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$). 研究区域内不同采样点之间 DDT 的含量变异较大, 且高残留主要集中在公园及绿化带, 这可能与 DDT 在土壤中的迁移性相对较弱有关, 城市大部分土壤中 DDTs 主要来源于大气沉降, 而公园和绿化带土壤主要可能还是受到过去施用的影响.

土壤中 DDT 的降解途径有 2 种: 在好氧条件下被微生物降解为 DDE; 在厌氧条件下被转化为 DDD, 其降解途径为 $\text{DDT} \rightarrow \text{DDE} \rightarrow \text{DDD}$ 或者是 $\text{DDT} \rightarrow \text{DDD}$. 上海市城区土壤 DDT 的 4 种衍生物中, *p*, *p'*-DDE 残留量最高, 平均占 70%, 其次为 *p*, *p'*-DDD 占 13%, *p*, *p'*-DDT 和 *o*, *p'*-DDT 分别占 11% 和 6% (见图 1). 按工业源 DDT 主要由 *p*, *p'*-DDT (占 80% ~ 85%) 和 *o*, *p'*-DDT (占 15% ~ 20%) 组成. 试区土壤中较高含量的 *p*, *p'*-DDE 和低含量的 *p*, *p'*-DDD 比例可以推断采样点土壤较多处于好气环境中.

有研究表明, DDD、DDE 之和与 *p*, *p'*-DDT 和 *o*, *p'*-DDT 总量的比值 $\text{DDT}/(\text{DDD} + \text{DDE})$ 可指示 DDT 的降解程度及来源, 经长期风化的受污染土壤

此比值一般小于 1. 本研究区域内城市土壤中 DDT/(DDD + DDE) 比值在 0.05 ~ 0.25 之间, 平均值 0.20, 变化范围较小, 表明可能主要来源于大气沉降的二次污染. 已有的研究还表明, o, p' -DDT/ p, p' -DDT 的值可以应用于区别工业 DDTs 与三氯杀螨醇污染源, 三氯杀螨醇是 DDTs 的替代品, 其结构与

DDTs 相似, 在工业 DDTs 中 o, p' -DDT/ p, p' -DDT 比值在 0.2 ~ 0.3 之间, 而在三氯杀螨醇中其值在 1.3 ~ 9.3 或是更高^[21], 在本研究区域内城区土壤中此值介于 0 ~ 3.13 之间, 平均值为 0.75 (图 2), 表明在城区土壤中的 DDTs 主要来源于工业 DDTs 与三氯杀螨醇的混合源.

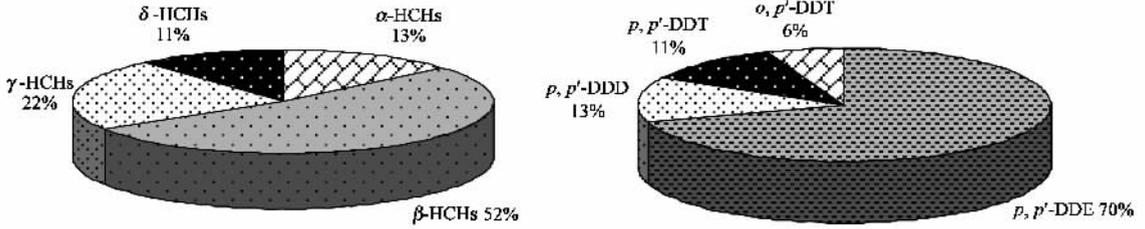


图 1 上海市城区土壤 DDTs 和 HCHs 组成百分比

Fig. 1 Percentages of DDTs and HCHs in urban soil of Shanghai

2.5 HCHs 分布特征和来源

HCHs 含量为 α -、 β -、 γ -和 δ -HCH 含量之和. 从检测结果看(表 2), 研究区域内 4 种单体检出率较高, α -、 β -、 γ -和 δ -HCH 的检出率分别为 96%、98%、98% 和 95%. 上海市城区土壤样品中 HCHs 残留最低值低于方法检测限, 残留最高值为 $38.58 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均浓度为 $2.19 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 从研究区域土壤 HCHs 残留来看 β -HCH 的残留量最大的, 平均值为 $1.49 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而尽管 γ -HCH 平均含量较低, 但其最高达 $34.04 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 土壤样品中 α -HCH 和 δ -HCH 的含量相当, 样品的平均含量为 0.27 和 $0.31 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

在工业 HCH 中, 异构体组成比例为 α 型 :60% ~ 70%, β 型 :5% ~ 12%, γ 型 :10% ~ 12%, δ 型 :6% ~ 10%, 具有杀虫功效的单体是 γ -HCH, 即林丹. 在本研究中(图 1), HCH 4 种异构体残留量依次

为 β -HCH > γ -HCH > α -HCH > δ -HCH, β -HCH 平均占 HCHs 总残留量的 52%, α -HCH 平均占 22%, δ -HCH 和 γ -HCH 分别占 13% 和 11%. 这主要是于 β -HCH 的结构比其他异构体更稳定, 是环境中最稳定和最难降解的 HCH 异构体, 同时, 其它异构体还会在环境中转化为 β -HCH 以达到最稳定状态^[22]. 研究表明, α -HCH/ γ -HCH 的变化不仅可以判断 HCH 同分异构体之间的转化, 还可以作为环境中是否有新的 HCH 输入的一个判断指标. 在工业 HCHs 中, 该值在 4.64 ~ 5.83 的范围内是相对稳定的, 而在林丹中该比值接近 0^[23]. 在本研究区域内, 城市土壤中该值在 0 ~ 5.21 之间变动, 平均值为 0.86 (图 2), 表明上海市城区土壤中 HCHs 可能有一部分来自于工业 HCHs, 一部分来自于林丹, 且由于环境影响, 土壤中 HCH 的同系物之间发生了明显变化, 但个别区域可能存在新的污染.

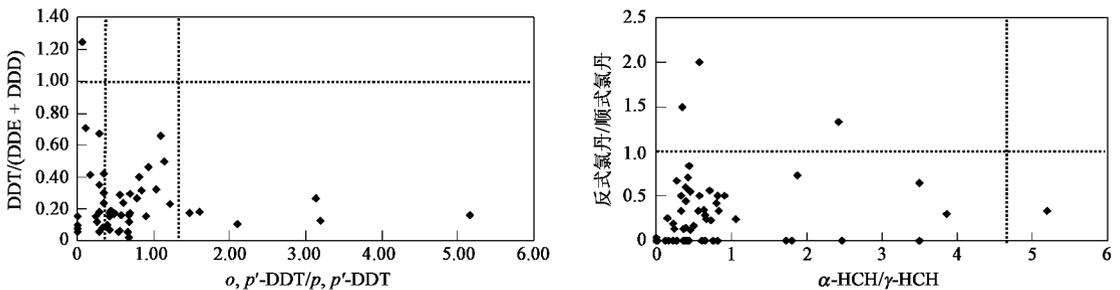


图 2 上海市土壤中滴滴涕、氯丹与六六六组成特征

Fig. 2 Composition of DDTs, chlordanes and HCHs in Shanghai soil samples

2.6 OCPs 分布特征

将上海市城区采集的 55 个土壤样品按功能划

分为商业区、绿花带、居民区、公园及马路边样, 并统计分析表明, 公园土壤样品中 OCPs 的总残留高于

其它功能区土壤中 OCPs 总残留(方差分析无显著性差异 $p < 0.05$). OCPs 在不同功能区土壤中的残留由高到低的次序为:公园[(35.37 ± 24.80) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$],绿化带[(28.50 ± 22.69) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$],商业区[(25.42 ± 27.44) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$],居民区[(21.19 ± 19.71) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]和路边样[(13.87 ± 6.93) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$](图 3). 尽管城市土壤受到 OCPs 直接使用污染较少,但公园和绿化带内土壤可能因为受农药杀虫剂使用的影响,导致 OCPs 残留量相对较高. 而商业区和居民区多数受工业活动和有机氯农药使用的影响较小,因此其中的 OCPs 含量较低. 从 OCPs 在不同功能区域中的组成分布来看,所有土壤样品中以 DDTs 残留为主,其含量超过总量的 60%. 同时,城市土壤样品中氯丹和六氯苯残留差异较大,表明上海城区土壤中的 OCPs 来源可能存在点污染源. 从总残留量来看,上海市土壤 OCPs 残留量分布主要集中在 100 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下的范围之内, > 90% 的样品 OCPs 残留量集中在 20 ~ 60 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间.

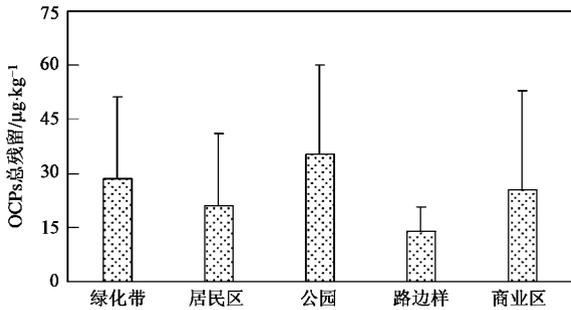


图 3 上海市不同功能区土壤有机氯农药总量

Fig. 3 Total concentrations of OCPs in different functional areas in Shanghai

2.7 有机氯农药残留水平

在我国土壤环境质量标准(GB 15618-1995)中,一级土壤(作为自然保护区、饮用水源地、茶园和牧场等)对 DDTs 和 HCHs 的标准限量为 50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,二级土壤(作为一般农田、蔬菜地、茶园、果园和牧场)限量为 500 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,三级土壤(作为林地土)限量为 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在试区所有土壤样品中,HCHs 含量全部低于一级土壤标准;而 DDTs 含量超过一级质量标准的样品 5 个,占样品总数的 13.9%,但所有样品中 DDTs 含量都低于二级质量标准. 表明在研究区域内土壤有机氯农药污染水平较低.

与近期国内相关研究比较,上海市城区土壤中

HCHs 的残留范围低于南京(2.7 ~ 130.6 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[31]、广州(浓度范围 0.2 ~ 103.3 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,均值 4.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[61]、香港[(6.53 ± 0.17) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]^[71],但高于北京(浓度范围 0.6 ~ 32.3 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,均值 1.9 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[41]土壤中 HCHs 含量,而 DDTs 与国内土壤相应值相比较,其含量低于南京(6.3 ~ 1 050.7 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[31]、北京(浓度范围 1.4 ~ 5 910.8 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,均值 77.2 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[41]、天津(0.071 ~ 972.24 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[51]和广州(浓度范围 7.6 ~ 662.9 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,均值 67.3 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[61],但高于香港[(1.85 ± 1.64) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]^[71]. 与国外研究报道相比较,本研究区域土壤中 HCHs 含量与英国土壤中 HCHs 背景值(0.1 ~ 10 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[241]和欧洲山地土壤中 HCHs 背景值(0.03 ~ 2.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[251]相当,但低于德国(5.25 ~ 10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[261]和波兰(0.36 ~ 1 101 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[271]农田土壤中 HCHs;而 DDTs 含量则低于波兰(4.3 ~ 2 400 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[271],高于德国(23.7 ~ 173 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[261]. 从整体来看,本研究区域内 OCPs 残留要低于其它研究区域.

上海市土壤中有机氯含量较低,其原因可能是:由于上海位于华东沿海地区,常年高温多雨,气候湿润,这有利于 OCPs 的挥发作用;同时,上海市降雨充沛,土壤处于干湿交替条件下,这既有利于 OCPs 的厌氧降解,也有利于 OCPs 的好气降解,导致上海市土壤有机氯农药残留量较低.

3 结论

上海市城市土壤中六氯苯、HCHs 和 DDTs 的检出率较高,其残留范围分别为 0.16 ~ 40.25 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、nd ~ 38.58 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 1.81 ~ 91.07 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 有机氯农药总残留范围在 3.12 ~ 91.07 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值在 22.33 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 土壤中有机氯农药残留以 p, p' -DDE 为主,占 OCPs 残留总量的 60% 以上. 就不同功能区土壤而言,公园和绿化带可能存在历史使用污染,导致其残留高于其他功能区. 根据 DDTs 与 HCHs 残留组成,试区土壤残留的 OCPs 主要来源于历史应用,但部分采样点可能存在近期污染. 与我国 GB 15618-1995 土壤环境质量标准以及国内其他地区有机氯残留量比较表明,上海市城区土壤 HCH 残留量较小,其污染残留低于其他研究区域. 而尽管 DDT 残留低于其他研究区域,但部分采样点残留量高于国家一级标准,应当引起重视.

参考文献：

- [1] Jones K C , de Voogt P. Persistent Organic Pollutants (POPs) : state of the science [J]. Environ Pollut , 1999 , **100** : 209-221.
- [2] Cai Q Y , Mo C H , Wu Q T , *et al.* The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China : A review [J]. Sci Total Environ , 2008 , **389** : 209-224.
- [3] 安琼 董元华 王辉 等. 南京地区土壤有机氯农药残留及分布特征 [J]. 环境科学学报 2005 **25**(4) : 470-474.
- [4] 张红艳 高如泰 江树人 等. 北京市农田土壤中有有机氯农药残留的空间分析 [J]. 中国农业科学 , 2006 , **39**(7) : 1403-1410.
- [5] 龚钟明 王学军 李本纲 等. 天津地区土壤中 DDT 的残留分布研究 [J]. 环境科学学报 2003 **23**(4) : 447-451.
- [6] Gao F , Jia J Y , Wang X M , *et al.* Occurrence and ordination of dichlorodiphenyltrichloroethane and hexachlorocyclohexane in agricultural soils from Guangzhou , China [J]. Arch Environ Contam Toxicol , 2008 , **54** : 155-166.
- [7] Zhang H B , Luo Y M , Zhao Q G , *et al.* Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils [J]. Chemosphere , 2006 , **63** : 633-641.
- [8] 邵学新 吴明 蒋科毅. 西溪湿地土壤有机氯农药残留特征及风险分析 [J]. 生态与学报 2006 **17**(9) : 1677-1682.
- [9] Meijer S N , Shoeib M , Jantunen L M , *et al.* Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device [J]. Environ Sci Technol , 2003 , **35** : 3315-3324.
- [10] Fu J M , Mai B X , Sheng G Y , *et al.* Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta , China : An overview [J]. Chemosphere , 2003 , **52** : 1411-1422.
- [11] Bidleman T F , Leone A D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States [J]. Environ Pollut , 2004 , **128** : 49-57.
- [12] 王伟 李兴红 陆海 等. 银川城市土壤中有有机氯农药残留及其潜在风险 [J]. 温州大学学报 2008 **29**(2) : 32-37.
- [13] Li X H , Wang W , Wang J , *et al.* Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing , China [J]. Chemosphere , 2008 , **29** : 1660-1668.
- [14] 李丽娜. 上海市多介质环境中持久性毒害污染物的健康风险评估 [D]. 上海 : 华东师范大学 , 2007. 1-184.
- [15] Feng J L , Chan C K , Fang M , *et al.* Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai [J]. Chemosphere , 2006 , **64** : 1393-1400.
- [16] Nakata H , Hirakawa Y , Kawazoe M , *et al.* Concentration and compositions of organochlorine contaminants in sediments , soils , crustaceans , fishes and birds collected from Lake Tai , Hangzhou Bay and Shanghai city region , China [J]. Environ Pollut , 2005 , **133** : 415-429.
- [17] Ping L F , Luo Y M , Zhang H B , *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region , east China [J]. Environ Pollut , 2007 , **147** : 358-365.
- [18] Jiang Y F , Wang X T , Wang F , *et al.* Levels , composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai , China [J]. Chemosphere , 2009 , **75** : 1112-1118.
- [19] Eitzer B D , Mattina M J I , Iannuchi-Berger W. Compositional and chiral profiles of weathered chlordane residues in soil [J]. Environ Toxicol Chem , 2001 , **20** : 2198-2204.
- [20] Bidleman T F , Jantunen L L M , Helm P A , *et al.* Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in Arctic air [J]. Environ Sci Technol , 2000 , **36** : 539-544.
- [21] Qiu X , Zhu T , Yao B , *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. Environ Sci Technol , 2005 , **39** : 4385-4390.
- [22] Walker K. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. Environ Sci Technol , 1999 , **33** : 4373-4378.
- [23] Zhang Z L , Huang J , Yu G , *et al.* Occurrence of PAHs , PCBs and organochlorine pesticides in Tonghui River of Beijing , China [J]. Environ Pollut , 2004 , **130** : 249-261.
- [24] Meijer S N , Halsall C J , Ockenden W A , *et al.* Organochlorine pesticide residues in archived UK soil [J]. Environ Sci Technol , 2001 , **35** : 1989-1995.
- [25] Grimalt J O , Drooge B L , Ribes A , *et al.* Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes [J]. Chemosphere , 2004 , **54** : 1549-1561.
- [26] Manz M , Wenzel K D , Dietze U , *et al.* Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany [J]. Sci Total Environ , 2001 , **277** : 187-198.
- [27] Falandysz J , Brudnowska B , Kawano M , *et al.* Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in soils from the southern part of Poland [J]. Arch Environ Contam Toxicol , 2001 , **40** : 173-178.