

文章编号:1674-2869(2009)07-0001-03

# 武汉市郊农田土壤中有机氯农药的残留分析

金士威<sup>1,2</sup>, 黎明<sup>1</sup>, 廖涛<sup>3</sup>, 惠阳<sup>3</sup>, 徐盈<sup>3</sup>

- (1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;  
2. 武汉中国科学院水生生物研究所淡水生态与生物技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430072;  
3. 湖北省农业科技创新中心, 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北 武汉 430061)

**摘要:**通过采集武汉市郊农田表层土壤, 用 GC-ECD 法分析了土壤中 HCH(六六六)、DDT(滴滴涕)及其代谢物的残留情况。结果表明: HCH 残留低于 DDT,  $\sum$ HCHs 介于  $0.18 \sim 18.90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均值为  $1.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\sum$ DDTs 介于  $1.82 \sim 165.34 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均值为  $31.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 残留水平较高的是 p,p'-DDE、p,p'-DDD 和 p,p'-DDT。部分表层土壤中的  $\sum$ DDTs 超出了中国土壤环境质量的自然背景值。初步分析结果表明武汉市郊土壤中 HCH 及 DDT 的含量处于低浓度水平。

**关键词:**DDT; HCH; 土壤; 气相色谱

中图分类号:X833

文献标识码:A

## 0 引言

近年来, 食品安全已引起有关部门与学者的广泛关注, 从农田到餐桌的食品检测, 一直是保障食品安全所强调的。人类食用的大部分食品由农产品转化而来, 土壤环境安全问题直接影响了食品的安全。食品安全问题中较为可怕的一类污染物是持久性的有机污染物, 它在环境中长期存在, 很难分解, 进入人体后蓄积在脂肪里, 威胁群众的身体健康。而有机氯农药是持久性有机污染物的典型代表, 其理化性质稳定, 难以降解, 容易在环境中积累, 并由于其高毒性而对生态环境和人体健康存在潜在风险<sup>[1]</sup>。虽然中国自 1983 年开始逐步禁用有机氯农药, 但研究表明<sup>[2-5]</sup>, HCH 和 DDT 在国内大部分地区的环境介质中都有残留, 土壤中的有机氯农药残留会直接危害陆地生物, 也会通过地表径流释放到水体影响水生生物, 并会通过食物链的生物富集而危害人体健康<sup>[6-7]</sup>。本研究采集武汉市郊典型菜地土壤, 分析土壤中 HCH 和 DDT 残留的分布特征, 研究有机氯农药的同系物残留状况, 为该地区的持久性有机污染物和食品安全风险评价积累基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

索式抽提装置; 氮吹浓缩仪(德国 Barkey); 旋转蒸发器(瑞士 Bu-Chi); 层析柱。

HP-6890 气相色谱仪(GC), 电子捕获检测器(ECD), HP-PAS-1701 毛细柱, 规格为  $0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m}$ , 固定相为(质量分数为 14% 氰丙基苯基)甲基聚硅氧烷。

二氯甲烷、正己烷、甲苯、丙酮、硅胶和弗罗里土(粒径  $0.240 \sim 0.065 \text{ mm}$ )购自德国 Merck 公司。标准品购自 Sigma Aldrich 公司, 包括  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、p,p'-DDE(滴滴伊)、p,p'-DDD(滴滴涕)、o,p'-DDD、p,p'-DDT 共 8 种。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 样品采集与处理** 在武汉市郊某区不同蔬菜基地采集土壤 11 份,  $-20^\circ\text{C}$  冷冻过夜后, 用冻干机真空冷冻干燥, 将冻干底泥样品用研钵研碎, 过孔径为  $0.15 \text{ mm}$  的筛子,  $-20^\circ\text{C}$  保存直至分析。

**1.2.2 分析方法** 准确称取  $2 \text{ g}$  土壤样品, 加入到已用甲苯预抽提  $4 \text{ h}$  的索式抽提装置中, 同时加入干净铜粉。用正己烷: 丙酮(体积比 1: 1)索氏提取  $24 \text{ h}$ 。提取液旋转蒸发至约  $1 \text{ mL}$ , 依次经过以下净化步骤: (1) 多段混合硅胶柱净化。从下到

收稿日期: 2008-11-18

收稿日期: 科技部 863 项目(2006AA06Z424), 湖北省教育厅青年基金(2004Q001), 湖北省自然科学基金(2006ABA284)

作者简介: 金士威(1972-), 男, 浙江东阳人, 副教授, 博士, 研究方向: 环境监测与生态毒理学。

上依次填充无水硫酸钠、中性硅胶、质量分数为 44% 酸性硅胶、中性硅胶及无水硫酸钠, 填充柱用 50 mL 正己烷预洗后, 加入样品浓缩提取液, 先用 20 mL 正己烷淋洗去除杂质, 再用 100 mL 95:5 (体积比) 正己烷/二氯甲烷混合溶剂洗脱, 洗脱液浓缩; (2) 弗罗里土柱净化. 弗罗里土先活化 (140 °C, 24 h), 称 5 g 于层析柱上, 先用 30 mL 95:5 (体积比) 正己烷/二氯甲烷预洗填料柱, 上样后用 80 mL 95:5 (体积比) 正己烷/二氯甲烷淋洗, 得样品溶液. 经旋转蒸发浓缩后, 再用细小的氮气流定容至 1 mL, 用于 GC 检测.

GC(气相色谱) 条件: 初始炉温 60 °C 保持 1 min, 以 20 °C·min<sup>-1</sup> 升到 165 °C, 保持 3 min, 然后以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升到 280 °C, 保持 6 min. 不分流进样 1 min, 进样口温度 220 °C, 检测器温度 280 °C, 载气为高纯氮气 (99.999%), 柱前压为 80 kPa, 进样量为 1 μL.

所测化合物使用标准样品的保留时间定性, 峰面积外标法定量. 方法的检出限为 0.01~0.50 ng·g<sup>-1</sup>, 回收率为 90.4%~105.8%, 相对标准偏差 3%~11%, 满足超痕量有机化合物残留分析要求.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表层土壤中 HCH 和 DDT 的残留

8 种有机氯农药在武汉市郊绝大部分表层土壤中都有不同程度的检出, 除 o, p'-DDT 的检出率较低 (质量分数为 45.3%) 外, 其他物质的检出率都较高, 其中 p, p'-DDE、p, p'-DDD 的检出率为 100%. 残留量最高的 p, p'-DDT 为 13.66 ng·g<sup>-1</sup>, 其次是 p, p'-DDE 12.82 ng·g<sup>-1</sup>、p, p'-DDD 3.68 ng·g<sup>-1</sup>, 各个 HCH 同系物的含量普遍较低, 在 0.42~0.61 ng·g<sup>-1</sup> 之间, 如表 1 所示. 不同地点的 HCH、DDT 含量差异较大.

表 1 武汉市郊土壤 HCH、DDT 的残留

Table 1 Concentrations of HCH and DDT in the soils collected from Wuhan rural sites

有机氯农药	含量范围(干重)/ (ng·g <sup>-1</sup> )	平均值(干重)/ (ng·g <sup>-1</sup> )	变异 系数	检出率/ %
α-HCH	ND~3.92	0.46		93.6
β-HCH	ND~3.45	0.42		72.3
γ-HCH	ND~5.62	0.61		94.5
δ-HCH	ND~7.48	0.48		96.4
p, p'-DDE	0.75~76.12	12.82		100
p, p'-DDD	0.34~35.71	3.68		100
o, p'-DDT	ND~12.54	1.25		45.3
p, p'-DDT	ND~128.5	13.66		95.6
∑ HCHs	0.18~18.90	1.97		
∑ DDTs	1.82~165.34	31.41		

注: ND 未检出.

表 2 列出了国内外部分土壤中有机氯残留量

状况. 比较可知武汉市郊所测 HCH、DDT 与我国其他地区大致相当, 其中 ∑ HCHs 较低 (0.18~18.90 ng·g<sup>-1</sup>), 在我国土壤标准背景值内, DDT 污染略为严重, 11 个样品中有 2 个测出 ∑ DDTs 含量超出中国土壤环境质量标准中自然背景值 (50 ng·g<sup>-1</sup>), 最高值达到 165.34 ng·g<sup>-1</sup>.

表 2 我国部分地区土壤中 HCH、DDT 的含量对比

Table 2 HCH and DDT concentrations in the soils collected from Wuhan rural sites and other areas

地域	HCHs(干重)/ (ng·g <sup>-1</sup> )	DDTs(干重)/ (ng·g <sup>-1</sup> )
武汉市郊(2008)	1.97	31.41
苏南地区(2004) <sup>[8]</sup>	11.12	163.2
天津地区(2003) <sup>[3]</sup>	45.8	56.0
太湖地区(2004) <sup>[4]</sup>	0.68	7.80
罗马尼亚莱西市郊(Lassy rural)(2001) <sup>[9]</sup>	1.7~1.9	35.5~42.9

### 2.2 HCH 和 DDT 的残留差异

HCH 和 DDT 在土壤中的残留存在较大的差异, DDT 残留明显高于 HCH. 在混合 HCH 中, 含有质量分数分别为大约 55%~80% α-HCH、5%~14% β-HCH、12%~15% γ-HCH、2%~10% δ-HCH 和其他少量有机氯化物, 不同异构体的稳定性和毒性不同, 因而其在环境中的降解速率也不同. 微生物降解过程中, 脱氯速度由大到小的顺序为 γ-HCH>α-HCH>δ-HCH>β-HCH, 混合 HCH 中 α-HCH/γ-HCH 大约为 4~7, 大于或小于这一范围则说明发生了环境变化<sup>[10-11]</sup>. 图 1 表明武汉市郊土壤中残留 HCH 4 种异构体含量顺序依次为 γ-HCH>δ-HCH>α-HCH>β-HCH, 其中 γ-HCH 是主要的污染物. 土壤中 HCH 同系物之间发生了明显转化. 总体而言, HCH 在被禁用 20 多年之后, 其污染已经大幅降低, 同系物间的分布趋向均匀. 图 1 中, o, p'-DDT 在 4 种同系物中含量最低, p, p'-DDT 和 p, p'-DDE 是武汉市郊土壤中的主要污染物. 商品 DDT 中包含质量分数分别为约 75% p, p'-DDT、15% o, p'-DDT、5% p, p'-DDE, 少于 0.5% 的 p, p'-DDD 和其他物质<sup>[12]</sup>. DDT 在厌氧条件下进行还原脱氯反应, 主要降解为 DDD 类化合物, 而在好气条件下则主要代谢转化为 DDE. (DDD+DDE) 和 DDT 的比值可大致反映环境中 DDT 的降解行为, 武汉市郊土壤中 (表 1), DDT 的分布顺序依次为 p, p'-DDT>p, p'-DDE>p, p'-DDD>o, p'-DDT, 结果表明在 DDT 被禁用近 20 多年后, 其主体 p, p'-DDT 已大多降解为 DDE 和 DDD. 但另一方面, 该地区的 p, p'-DDT 残留量相对于 DDT 总体而言依然偏高

(质量分数 43.0%),说明近期仍有新的污染源进入,这可能与 DDT 的替代品 三氯杀螨醇的使用有关。

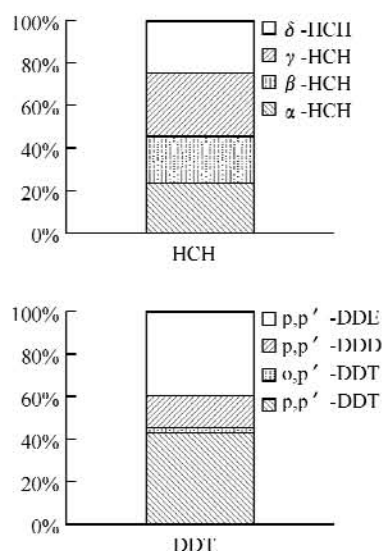


图 1 表层土壤中 HCH、DDT 的分布

Fig. 1 Distribution of HCH and DDT in upper soils

### 3 结 语

武汉市郊表层土壤中 HCH、DDT 均有检出: $\sum$  HCHs 介于  $0.18 \sim 18.90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  之间,平均值为  $1.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\sum$  DDTs 介于  $1.82 \sim 165.34 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均值为  $31.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . DDT 及其代谢物的残留明显比 HCH 的同系物高.有机氯农药的用量、种类和土壤物化性质等都可能对土壤中 HCH、DDT 的含量造成影响.初步分析结果表明武汉市郊土壤中 HCH 及 DDT 的含量处于低浓度水平,但由于持久性有机污染物对环境与生物的影响长期存在,其长期暴露对食品安全的影响还有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] Jones K C, Voogt P D. Persistent Organic Pollutants (POPs): state of the science [J]. Environmental Pollution, 1999, 100: 209-221.
- [2] 杨嘉谟,王赞,苏青青.有机氯农药在长江武汉段的残留状况调查[J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(4): 38-41.
- [3] 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[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15(4): 4-6.
- [4] Nakata H, Hirakawa Y, Kawazoe M, et al. Concentrations 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.
- [5] Cao H, Tao S, Xu F, et al. Multimedia Fate Model for Hexachlorocyclohexane in Tianjin, China [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 2126-2132.
- [6] McLachlan M S. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 252-259.
- [7] Urzelaia A, Vega M, Angulo E. Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country [J]. The Science of the Total Environment, 2000, 247: 279-284.
- [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] Covaci A, Hura C, Schepens P. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania [J]. The Science of the Total Environment, 2001, 280: 143-152.
- [10] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2197-2207.
- [11] 刘相梅,彭平安,黄伟林,等.六六六在自然界中的环境行为及研究动向[J]. 农业环境与发展, 2001, (2): 38-40.
- [12] Jongbloed R H, Traas T P, Luttik R. A Probabilistic Model for Deriving Soil Quality Criteria Based on Secondary Poisoning of Top Predators II. Calculations for Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and Cadmium [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1996, 34: 279-306.

(下转第 22 页)

characterized by scanning electron microscopy and capillary rheometer. The results show that the HIPS/MH composite is a shear-thinning non-Newtonian, and its apparent viscosity and non-Newtonian index ( $n$ ) are bigger than those of the IIPS melt. The apparent viscosity and  $n$  of IIPS/MH composites increase, with the increasing of MH loading. The PS encapsulated on MH whiskers surface enhances the interface adhesion between inorganic particles and HIPS matrix, and obviously reduces the flow activation energy ( $\Delta E$ ) of the HIPS/MH composite.

**Key words:** high impact polystyrene; magnesium hydroxide whiskers; in situ copolymerization; rheological property

本文编辑:张 瑞



(上接第 3 页)

## Residue analysis of organochlorine pesticides in soil from Wuhan rural

JIN Shi-wei<sup>1,2</sup>, LI Ming<sup>1</sup>, LIAO Tao<sup>3</sup>, HUI Yang<sup>2</sup>, XU Ying

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 2. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 3. Institute for Farm Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Hubei Innovation Center of Agricultural Science and Technology, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** The residues of DDT and its metabolites (DDTs) and hexachlorocyclohexane isomers (HCHs) in topsoil from Wuhan Rural were analysed by GC-ECD method. The results showed the concentration of  $\sum$  HCHs and  $\sum$  DDTs in the soil ranged from 0.18—18.90  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  and 1.82—165.34  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  respectively, and the mean of them were 1.97  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  and 31.41  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. It was found that  $\sum$  DDTs concentrations in some samples (2 out of 11) exceeded the official Chinese norms for DDT. And the preliminary results revealed the concentrations of DDTs and HCHs were low in soils from Wuhan Rural.

**Key words:** DDT; HCH; soil; gas chromatography

本文编辑:张 瑞



(上接第 17 页)

## Synthetic innovation of 2-amino-4-methoxypyrimidine

WANG Kai, DENG Yan-li, GE Yan-li, ZHANG Xiu-lan, JU Xiu-lian\*

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,  
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** 2-Amino-4-methoxypyrimidine was prepared by methoxylation reaction of the intermediate 2-amino-4-chloropyrimidine which can be obtained through chlorination reaction of isocytosine as a starting material. The structure was characterized by  $^1\text{H}$  NMR, MS and elemental analysis. Based on reacting conditions and operating processes, technological innovation of 2-amino-4-methoxypyrimidine was accomplished in order to be more fitted for industrial production because of low cost, easy process and high yields.

**Key words:** isocytosine; 2-amino-4-methoxypyrimidine; synthesis; technology innovation

本文编辑:张 瑞