

快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估

韦燕莉^{1,2}, 鲍恋君^{1*}, 巫承洲^{1,2}, 曾永平¹

(1. 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; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为探讨快速城市化区域杀虫剂的分布特征, 19 种被忽视的杀虫剂, 即苯基吡唑类(氟虫腈)、氯丹、硫丹、九氯、六氯苯、七氯、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、甲氧滴滴涕及其代谢产物被用来分析在珠江三角洲(珠三角)及其周边区域 229 个土壤样品中的浓度水平和空间分布。结果表明, 高浓度的杀虫剂主要集中在珠三角中心地区, 而低浓度的杀虫剂则分布在珠三角周边区域, 这个分布模式与国民生产总值和人口密度的分布相似, 表明社会经济因素对杀虫剂的分布有一定的影响。此外, 在城市化发展进程中, 土地使用类型的转变也可能会导致原城镇农耕地变成现城市居民区, 从而使得禁用农药在珠三角中心区域浓度高。来源分析表明在珠三角及其周边区域土壤存在工业氯丹的新输入源。氟虫腈由于半衰期比较短, 在很大部分的土壤样品中转化成了氟虫腈砜和氟虫腈硫醚。对土壤中 19 种杀虫剂进行人体风险评估发现 6 个在高人口密度区域收集的样品对人体有潜在的致癌或非致癌风险。因此这些被忽视的杀虫剂在将来环境研究中需要引起关注。

关键词: 土壤; 杀虫剂; 珠三角; 城市化; 风险评估

中图分类号: X53; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3821-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.10.026

Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region

WEI Yan-li^{1,2}, BAO Lian-jun¹, WU Cheng-zhou^{1,2}, ZENG Eddy Y.¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To examine the distribution patterns of organic contaminants in rapidly urbanizing regions, the levels and spatial distributions of 19 overlooked insecticides, i. e., phenyl-pyrazole class (fipronil), chlordane, endosulfan, nonachlor, hexachlorobenzene, heptachlor, dieldrin, aldrin, endrin, methoxychlor and their metabolites, were examined in 229 soil samples collected from the Pearl River Delta (PRD) and surrounding areas. The results indicated that higher insecticide levels distributed in the central PRD, while lower levels congested in the surrounding areas. The similar spatial patterns between the levels of insecticides and economic prosperity or population density demonstrated that social-economic factors may have dictated the spatial patterns of insecticides. In addition, the changing of land-use types during urbanization processes, e. g., historical plowlands have been converted into residential landscapes, resulted in high concentrations of banned insecticides in metropolis of the central PRD. Source diagnostics indicated that new inputs of technical chlordane products existed in the PRD and surrounding areas. Fipronil was degraded into fipronil sulfone and fipronil sulfide in most soil samples because of its low half-life in soil. Finally, a risk assessment of 19 insecticides in soil for human health suggested that six samples collected from the major administrative districts with dense population had potential cancer or non-cancer risk to human health. Therefore, these overlooked insecticides should be concerned in future environmental research.

Key words: soil; insecticides; Pearl River Delta; urbanization; risk assessment

随着经济的快速发展, 城市化水平的不断提高, 区域中的城市逐渐由单个个体演变成以大城市为中心向周围地区辐射的城市群。在城市演化过程中, 原城镇及其周边农耕地成为现城市居民、工业或商业用地; 工业由原城镇中心转移至现城市周边区域。同时, 伴随着人类活动产生的有机污染物的空间格局也可能发生了变化, 从而使得居住于城市群中密集的人们暴露于未知的健康风险。因此, 城市化发展如何影响区域环境有机污染物的分布状况? 哪一些区域会存在潜在的健康风险? 都是值得深入研究的问题。

珠江三角洲(珠三角)位于中国南部的沿海地区, 是中国城市化发展的先驱者。它的中心区域, 即广州、佛山、中山、深圳、珠海和东莞, 在历史上也是农业发展的先驱者。在改革开放近 35 年, 这些地区的大部分土地转变了其使用类型。而珠三角周边的其他行政区域由于地理位置上的差异, 如肇庆、清远、惠州、江门、云浮、阳江、河源、韶关和汕尾

收稿日期: 2014-03-14; 修订日期: 2014-04-17
基金项目: 中国科学院广州地球化学研究所“一三五”布局项目(Y234081001); 国家自然科学基金项目(41121063)
作者简介: 韦燕莉(1984~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为有机污染物的环境归趋, E-mail: weiyanni@gig.ac.cn
* 通讯联系人, E-mail: baolj@gig.ac.cn

的城市化水平和经济程度比珠三角中心区域低. 因此珠三角及其周边地区是研究上述问题的理想区域.

本课题组之前的研究发现, 珠三角及其周边土壤中多环芳烃的浓度水平与经济发展状况及城市化程度有很好的相关性^[1]. 与由于化石燃料的不完全燃烧、石油泄漏或者造岩活动产生的多环芳烃^[2]不同, 杀虫剂完全受人为主观因素的影响, 主要应用于粮食作物与蔬菜害虫的控制以及城市卫生的防治. 因此研究不同经济水平区域的杀虫剂, 可以充分认识城市化发展对其分布的影响. 前人的研究多数集中在应用较广泛的六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs)^[3-11]; 而对苯基吡啶类、七氯、九氯、硫丹和氯丹等杀虫剂的相关报道则比较少^[12-14]. 虽然六氯苯、七氯、氯丹、艾氏剂、狄氏剂等杀虫剂已被禁用^[15], 但是它们及代谢产物 (异狄氏剂酮、异狄氏剂醛、环氧七氯) 由于其持久性, 现广泛存在于环境中; 硫丹和氟虫腈虽然被限用, 但仍被允许用于蔬菜、小麦和水稻等的害虫防治. 这些禁用、限用或正使用的杀虫剂, 有着 HCHs 和 DDTs 类似的化学性质, 能通过食物、呼吸、表皮吸收等暴露途径威胁人类健康^[16-18]. 因此, 研究土壤中较少被关注的杀虫剂有助于进一步认识区域的潜在健康风险.

综上所述, 本研究使用之前分析多环芳烃的样品, 进一步测定珠三角及其周边区域土壤中较少被关注的 19 种历史残留及正使用的杀虫剂, 填补相关杀虫剂在土壤中的数据空白, 考察影响其空间分布的因素, 并探讨土壤中杀虫剂对人体的潜在暴露风险.

1 材料与方法

1.1 样品采集

从 2009 年 12 月 ~ 2010 年 3 月, 229 个表层土壤样品采集于珠三角及其周边区域的 15 个城市 (图 1), 采样的具体描述和方法在文献 [1] 中给出. 大致上说, 采样分为两部分, 其中 160 个土壤样品按照在均分的正六边形中心区域方法采集, 另外 69 个样品为了增加采样密度而随机选择在垃圾填埋区、工业区和城市居民区处采集. 所有的土壤样品按照土地使用类型分为六类, 分别为农业区、林地、工业区、垃圾填埋区、城市居民区和水源地 (图 1).

1.2 样品处理和仪器分析

土壤样品经过冷冻干燥之后, 研磨过筛, 称取约

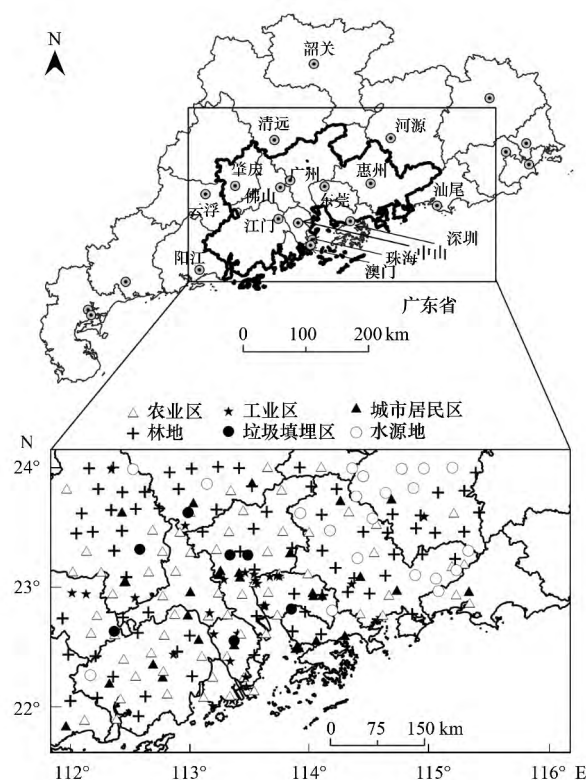


图 1 珠江三角洲及其周边土壤的采样点示意

Fig. 1 Map of the sampling sites in the Pearl River Delta (PRD) and surrounding areas

20 g, 并用处理过的滤纸包好. 氟虫腈及其代谢产物的萃取步骤如下: 在加入回收率指示物 (4,4'-二溴八氟联苯和两个多氯联苯 (PCB) 化合物: PCB-191 和 PCB-204) 之后, 用 170 mL 正己烷: 丙酮混合溶液 (1:1; 体积比) 索氏抽提 48 h. 抽提液浓缩并置换溶剂为正己烷, 再浓缩至 1 mL 左右, 过层析柱 (柱子内径为 1.2 cm; 从下往上依次填充 3 g 6% 去活化硅胶, 0.5 g 活性炭, 1 g 无水硫酸钠), 用 100 mL 的二氯甲烷进行洗脱. 洗脱液浓缩置换溶剂为正己烷并浓缩至 0.5 mL, 在进行仪器分析之前加入对硫磷-d₁₀ 作为内标. 16 种有机氯农药: 在加入回收率指示物 (PCB-69 和 PCB-191) 之后, 用 170 mL 正己烷: 二氯甲烷: 丙酮混合溶液 (2:2:1; 体积比) 索氏抽提 48 h. 抽提液浓缩并置换溶剂为正己烷, 再浓缩至 1 mL, 过层析柱 (柱子内径为 1.2 cm; 从下往上依次填充 6 cm 3% 去活化的氧化铝, 12 cm 3% 去活化硅胶, 1 cm 无水硫酸钠), 用 80 mL 的二氯甲烷: 正己烷混合溶液 (7:3, 体积比) 进行洗脱. 收集、浓缩洗脱液并置换溶剂为正己烷, 最后浓缩至 0.5 mL, 在仪器分析之前加入内标 (PCB-24 和 PCB-82).

19 种农药 (氟虫腈及两种代谢产物氟虫腈硫醚和氟虫腈砜; 16 种有机氯农药: α -和 β -硫丹、 γ -和

α -氯丹、七氯、环氧七氯 A 和 B、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏醛、异狄氏酮、甲氧滴滴涕、六氯苯、反式和顺式九氯; 其中氟虫腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒、甲氧滴滴涕、 α -和 β -硫丹是正使用的杀虫剂及其代谢产物, 另外的 13 种则是禁用的杀虫剂及其代谢产物; 表 1) 均使用气相色谱-质谱联用仪 (Shimadzu 2010 GC-QP2010 plus MS; Shimadzu, Kyoto, 日本) 进行检测, 高纯氦气作为载气, 无分流自动进样 1 μ L. 氟虫腈及两种代谢产物, 采用色谱柱 DB-5HT (长 15 m, 内径 0.25 mm, 涂层膜厚度 0.10 μ m) 进行分离, 离子源为负化学源. 进样口和离子源温度分别为 290 $^{\circ}$ C 和 250 $^{\circ}$ C. 柱温箱初始温度为 60 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 按照 20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升至

200 $^{\circ}$ C, 再以 3 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的升温速率升至 240 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 最后以 40 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升温速率升至 300 $^{\circ}$ C, 保持 3 min. 反应气为甲烷, 载气流量为 1.5 mL \cdot min $^{-1}$. 16 种有机氯农药使用色谱柱 DB-5MS (长 60 m, 内径 0.25 mm, 涂层膜厚度 0.25 μ m) 进行分离, 离子源为电离源; 柱温箱的初始温度为 50 $^{\circ}$ C, 保留 1 min, 以 20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升至 210 $^{\circ}$ C, 继续以 2 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升至 240 $^{\circ}$ C, 进一步以 5 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升至 260 $^{\circ}$ C, 再以 20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升至 280 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 最后以 20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升至 290 $^{\circ}$ C, 并保持 15.5 min. 进样口采用程序升温, 起始温度为 100 $^{\circ}$ C, 以 200 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 速率升至 290 $^{\circ}$ C (保持 45 min).

表 1 19 种杀虫剂在珠江三角洲及其周边区域土壤中的检出频率、浓度和加标回收率

Table 1 Detection frequencies, concentrations and recoveries of 19 insecticides in soil from the Pearl River Delta and surrounding areas

项目	DF/%	浓度范围(以干重计) /ng \cdot g $^{-1}$	平均值 \pm SD(以干重计) /ng \cdot g $^{-1}$	回收率 \pm SD/%
禁用的杀虫剂及其代谢产物				
七氯	11	nd ^a ~ 3.2	0.11 \pm 0.29	56 \pm 12
环氧七氯 A	5.2	nd ~ 2.7	0.08 \pm 0.34	88 \pm 20
环氧七氯 B	3.9	nd ~ 6.2	0.30 \pm 4.1	73 \pm 15
γ -氯丹	12	nd ~ 6.4	0.13 \pm 0.48	82 \pm 11
α -氯丹	13	nd ~ 3.6	0.63 \pm 3.0	90 \pm 19
六氯苯	21	nd ~ 1.9	0.44 \pm 1.7	63 \pm 14
艾氏剂	0.9	nd ~ 1.1	0.01 \pm 0.10	60 \pm 17
狄氏剂	11	nd ~ 2.7	0.12 \pm 0.36	52 \pm 11
异狄氏剂	11	nd ~ 3.0	0.12 \pm 0.38	71 \pm 23
异狄氏剂醛	11	nd ~ 6.7	0.21 \pm 0.74	76 \pm 18
异狄氏剂酮	5.2	nd ~ 1.4	0.07 \pm 0.16	68 \pm 17
反式-九氯	11	nd ~ 1.2	0.26 \pm 1.3	88 \pm 20
顺式-九氯	26	nd ~ 3.0	0.67 \pm 2.6	90 \pm 27
正使用的杀虫剂及其代谢产物				
甲氧滴滴涕	5.2	nd ~ 1.8	0.08 \pm 0.18	58 \pm 16
α -硫丹	4.8	nd ~ 8.8	0.46 \pm 5.8	86 \pm 28
β -硫丹	23	nd ~ 2.8	0.58 \pm 2.5	104 \pm 23
氟虫腈	5.4	nd ~ 6.5	0.15 \pm 0.62	88 \pm 24
氟虫腈硫醚	9.0	nd ~ 6.5	0.16 \pm 0.58	72 \pm 15
氟虫腈砒	14.1	nd ~ 13.3	0.30 \pm 1.25	72 \pm 18
禁用杀虫剂 ^{b, f}	38	nd ~ 6.5	3.2 \pm 6.7	
正使用杀虫剂 ^{c, f}	66	nd ~ 8.8	1.74 \pm 6.7	
$\sum_{16} \text{OCP}^{\text{d}, f}$	87	nd ~ 9.0	4.3 \pm 9.2	
$\sum \text{FIP}^{\text{e}, f}$	14.9	nd ~ 21.3	0.62 \pm 2.1	
$\sum_{19} \text{Insecticide}^{\text{f}}$	88	nd ~ 9.0	4.9 \pm 9.5	

a) 没有被检出; b) 包括 γ -和 α -氯丹、七氯、环氧七氯 A 和 B、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏醛、异狄氏酮、六氯苯、反式和顺式九氯; c) 包括 α -和 β -硫丹、甲氧滴滴涕、氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚; d) 包括 α -和 β -硫丹、 γ -和 α -氯丹、七氯、环氧七氯 A 和 B、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、甲氧滴滴涕、六氯苯、反式和顺式九氯; e) 包括氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚; f) 在一个样品中至少有一个化合物高于报告检测限

1.3 质量保证与质量控制(QA/QC)

每分析 17 个野外样品的同时, 分析一套 QA/QC 样品, 包括过程空白、基质空白、空白平行样、

空白加标、基质加标、基质空白平行样和样品平行样共 7 个. 野外样品和 QA/QC 样品均加入回收率指示物. 在仪器分析过程中, 每分析 12 个样品(包

括野外样品、QA/QC 样品),分析一次已知浓度的标准样品,如果此标准品所测出的浓度与其实际浓度偏差达到 20%,则重新调谐仪器并建立标准曲线.所有目标化合物在空白加标和基质加标中的回收率[平均值 \pm 标准偏差(SD)]从 52% \pm 11%~104% \pm 23%(表 1).回收率指示物 4,4'-二溴八氟联苯、PCB-69、PCB-191 和 PCB-204 的回收率(平均值 \pm SD)分别为 57% \pm 17%、124% \pm 20%、84% \pm 23%和 70% \pm 18%.报告检测限(RL)定义为标准曲线最低点浓度乘以样品浓缩体积再除以样品量.氟虫腈及其代谢产物和 16 种有机氯农药的 RLs 的范围分别为 0.08~0.17 ng \cdot g $^{-1}$ 和 0.17~0.36 ng \cdot g $^{-1}$.

1.4 数据分析

土壤中杀虫剂的浓度都经过标准化到样品干重、空白校正,但未经过回收率校正.在浓度和组成分析时,如果目标物没有被检测到或者被检测到但浓度低于 RL,那么其在土壤中的浓度分别以 0 或 1/2 RL 表示.来源分析中不包括未检测到目标物的样品.本研究使用 ArcGIS version 10.0(ESRI, Redlands, 美国)结合普通克里格插值方法对目标物浓度的空间分布作图^[19].不同土地使用类型和行政区域中杀虫剂浓度统计分析均在 SPSS version 13.0(IBM, Chicago, 美国)中进行.两组杀虫剂浓度数据之间的比较使用 Welch's *t*-test 进行检验,当 $P < 0.05$ 时,表明两组浓度数据之间存在显著性差异.

2 结果与讨论

2.1 杀虫剂的残留状态

珠三角及其周边土壤中 19 种杀虫剂总的检出率(在一个样品中至少有一个杀虫剂高于报告检测限)为 88%,单个杀虫剂的检出率范围为 0.9%~26%.顺式九氯检出率最高(26%),依次是 β -硫丹(23%)、六氯苯(21%)和氟虫腈(14.1%).而艾氏剂(0.9%)、环氧七氯 B(3.9%)、 α -硫丹(4.8%)、环氧七氯 A(5.2%)、异狄氏剂酮(5.2%)、甲氧滴滴涕(5.2%)和氟虫腈(5.4%)的检出率都低于 6%(表 1).19 种杀虫剂总和(\sum_{19} Insecticide)在土壤样品中的浓度范围和平均值分别为没有检测出(nd)~90 ng \cdot g $^{-1}$ 和 4.9 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 9.5 ng \cdot g $^{-1}$.与珠三角(广州、佛山和东莞)土壤中 DDTs 浓度(82 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 128 ng \cdot g $^{-1}$)^[20]

比较,本研究所检测的 19 种杀虫剂浓度较低($P < 0.05$).

另一方面,禁用的杀虫剂及其降解产物的浓度(3.2 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 6.7 ng \cdot g $^{-1}$)高于正使用杀虫剂及其降解产物的浓度(1.74 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 6.7 ng \cdot g $^{-1}$)($P < 0.05$;表 1).其中,氯丹(α -氯丹 + γ -氯丹)的浓度范围和平均值分别为 nd~36 ng \cdot g $^{-1}$ 和 0.77 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 3.1 ng \cdot g $^{-1}$,这与 2012 年珠三角[广州、东莞、佛山、中山和深圳;平均值(范围):0.94 ng \cdot g $^{-1}$ (0.24~3.8 ng \cdot g $^{-1}$)]^[13]、2009 年福建省木兰河和秋芦流域(0.95 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 0.93 ng \cdot g $^{-1}$ 和 0.72 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 0.43 ng \cdot g $^{-1}$)^[21]、武汉土壤中(0.48 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 1.42 ng \cdot g $^{-1}$)^[22]所测得的氯丹浓度相当($P > 0.05$).同样地,硫丹(α -硫丹 + β -硫丹)的浓度(1.03 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 6.3 ng \cdot g $^{-1}$)与 2009 年武汉(1.28 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 4.3 ng \cdot g $^{-1}$)、福建省木兰河和秋芦流域(1.57 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 2.4 ng \cdot g $^{-1}$ 和 2.1 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 3.9 ng \cdot g $^{-1}$)^[21]土壤中的浓度也相当($P > 0.05$)^[22],但低于 2012 年珠三角(平均值:2.4 ng \cdot g $^{-1}$)^[13]、2009 年江苏省淮安市土壤中(2.3 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 6.4 ng \cdot g $^{-1}$)^[23]所测得的浓度($P < 0.05$);高于 2005 年全国范围内土壤中的浓度(平均值:0.12 ng \cdot g $^{-1}$)($P < 0.05$)^[24].数据比较结果表明珠三角及其周边区域土壤中氯丹和硫丹的污染程度处于中国的中间水平.

氟虫腈及其代谢产物氟虫腈砒和氟虫腈硫醚的平均浓度分别为 0.15 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 0.62 ng \cdot g $^{-1}$ 、0.30 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 1.25 ng \cdot g $^{-1}$ 和 0.16 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 0.58 ng \cdot g $^{-1}$.虽然氟虫腈及其代谢产物在土壤中的检出率和浓度并不高,但是有相关报道表明,在广州地区的河涌沉积物中,氟虫腈及其代谢产物被频繁检出.而且氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚在沉积物中的总浓度(平均值:12.9 ng \cdot g $^{-1}$)^[25]比土壤中的浓度高(0.62 ng \cdot g $^{-1}$ \pm 2.1 ng \cdot g $^{-1}$)($P < 0.05$).这可能是由于氟虫腈的土壤/水分配系数比较小(825 \pm 214)^[26],土壤中的氟虫腈易随着雨水冲刷而被带入河流水体并进一步沉积到沉积物中.

2.2 来源解析

在工业氯丹中, α -氯丹/ γ -氯丹的比值约为 0.77^[27].研究表明,环境中的 γ -氯丹比 α -氯丹更容易降解.因此,通常认为 α -氯丹/ γ -氯丹大于 1 时,氯丹为历史工业氯丹来源^[28].在本研究中,土壤中 α -氯丹/ γ -氯丹的比值为 4.7 \pm 6.8.其中,大约有 52%的土壤样品中 α -氯丹/ γ -氯丹的比值小于 1,主要分布在城市居民区、农业区及工业区,表明在这些区域

中工业氯丹仍在使用的, 而且在大约 7% ~ 32% 的城市居民区、农业区和工业区的土壤样品中环氧七氯 (环氧七氯 A + B) / 七氯的比值均低于 1, 进一步说明这 3 种使用类型土壤中可能存在氯丹类产品的新输入源。

而对于硫丹, 本研究中 α -硫丹/ β -硫丹的值为 0.33 ± 0.31 , 最高值为 0.69, 远远低于工业中 α -硫丹/ β -硫丹的比值 (2.33) [29], 表明珠三角及其周边区域中土壤没有硫丹的新输入源。氟虫腈在土壤中的降解产物主要是氟虫腈砒和氟虫腈硫醚 [30~33]。在本研究中发现氟虫腈砒和氟虫腈硫醚的浓度和检出率比氟虫腈高, 这与广州车陂涌沉积物中测定的氟虫腈 (平均浓度: $1.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 及氟虫腈砒 (平均浓度: $7.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和氟虫腈硫醚 (平均浓度: $3.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 的结果相一致 [25], 这表明施用到环境中的氟虫腈已经大量转化为氟虫腈砒和氟虫腈硫醚。这个结果也进一步体现了氟虫腈在土壤中半衰期比较短的特性 (132 d) [34]。

2.3 杀虫剂的空间分布特征及影响其分布的因素

$\sum_{19} \text{Insecticide}$ 的平均浓度在不同土地使用类型中有显著性差异 (多参数比较, $P < 0.05$), 且大小按照: 垃圾填埋区 > 城市居民区 > 农业区 > 工业区 > 林地 > 水源地 (图 2) 顺序分布。生活中, 农药被用来控制腐烂的生活垃圾及不同类型的垃圾长久堆积而繁殖的苍蝇等害虫, 从而导致 19 种杀虫剂在垃圾填埋区土壤中的浓度高于另外 5 种土地使用类型。之外, 珠三角湿热的气候有助于蚊子和白蚁等害虫的迅速繁殖。在城市居民区, 农药被频繁施用以防止蚊子等害虫, 从而使得城市居民区土壤中的

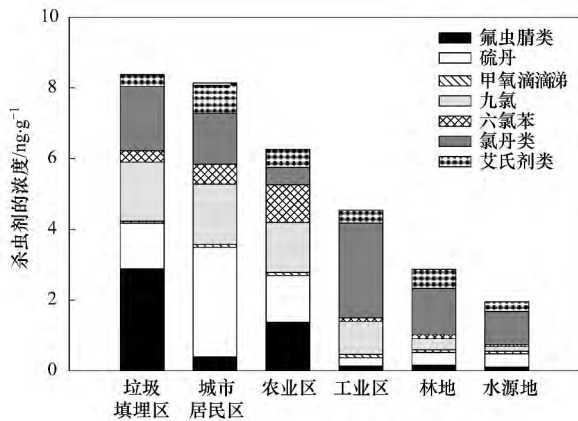


图 2 杀虫剂在珠江三角洲及其周边土壤不同土地使用类型中的浓度

Fig. 2 Soil insecticide concentrations in different land-use types in the Pearl River Delta and surrounding areas

$\sum_{19} \text{Insecticide}$ 比农业区的浓度高。其中, 氟虫腈类 (氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚; 34%)、硫丹 (α -硫丹和 β -硫丹; 38%) 分别在垃圾填埋区和城市居民区占较高比例。氯丹及其降解产物 (七氯、环氧七氯 A、环氧七氯 B、 γ -氯丹和 α -氯丹) 则在工业区 (59%)、林地 (46%) 和水源地 (48%) 所占的比例比另外的杀虫剂高 (图 2)。总的来说, 正使用的杀虫剂及其代谢产物的含量在垃圾填埋区 (50%)、城市居民区 (44%) 和农业区 (44%) 的比例比在另外 3 种使用类型的土壤, 如水源地 (28%)、林地 (21%) 和工业区 (10%) 高。禁用杀虫剂在珠三角及其周边区域不同土地使用类型土壤中均占主导地位 (50% ~ 90%), 这也说明禁用杀虫剂及其代谢产物的存在不可忽略。

从行政区域上看, 珠三角及其周边地区土壤中的杀虫剂含量差别比较大 (多参数比较, $P < 0.05$), 其中广州土壤中 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 的浓度最高 ($11.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 19.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 其次是中山 ($8.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 11.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 佛山 ($7.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 7.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 最小值出现在河源 ($1.54 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 1.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) [图 3(a)]。从不同的行政区域所含不同

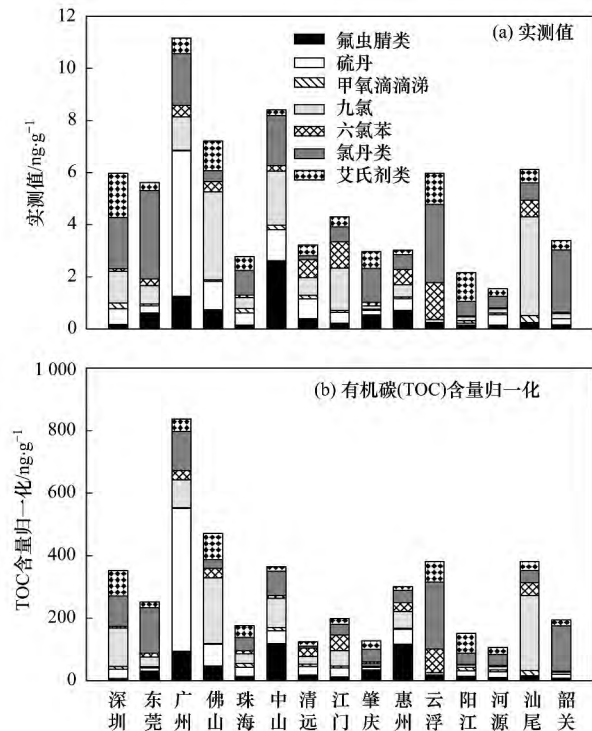


图 3 不同类型杀虫剂在珠三角及其周边地区土壤中 15 个行政区域的浓度

Fig. 3 Concentrations of different classes insecticides in fifteen administrative districts from the Pearl River Delta and surrounding areas

类型的杀虫剂可以看出,不同的行政区域杀虫剂的施用模式不一样,其中广州以硫丹为主,而佛山、汕尾以九氯为主,东莞、云浮和韶关则施用氯丹类化合物为主[图 3(a)]. 由图 3(a)可以看出,正使用的杀虫剂及其代谢产物的量在 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 浓度最高的广州占主要贡献(61%),而禁用的杀虫剂及其代谢产物则在别的行政区域有比较高的比例(60%~90%).

从空间分布来看,除了云浮和汕尾,高浓度的 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 主要集中在珠三角中心区域,也就是深圳、东莞、广州、佛山和中山(图 4),而低浓度则出现在珠三角的周边区域. 这与珠三角及其周边区域的国民生产总值及人口密度的分布规律基本上一致,但却与 2010 年单位面积农药施用量的空间分布恰恰相反[图 5(a)]. 这可能是由于雨水冲刷被混凝土包围的土壤中农药的效率比疏松土壤的低,因此在城市化水平高的区域,农药在一定程度上被固定在土壤中,降低了向其它环境介质的迁移比例,使其浓度偏高. 根据统计年鉴资料发现^[35] 在 2001

年,广州、东莞、佛山和中山水土流失的面积占总面积的比例分别为 2.2%、1.5%、3.0% 和 2.4%,比云浮(29%)和河源(11.6%)低,进一步表明农药在大城市土壤中随雨水流失的量比边远区域低. 这现象可能反映了区域的城市化发展能够影响杀虫剂的分布. 之外,除了云浮和汕尾,禁用的杀虫剂及其代谢产物在珠三角中心区域浓度也比别的区域高[图 5(b)]. 历史上,珠三角中心区域是典型的农业区,其经济水平比周边区域高,因此,在氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂等被禁用之前,中心区域的农民比周边区域的更有可能购买并使用这些禁用的杀虫剂. 而事实上,在 2002 年,氯丹在原广州市周边农作物用地和水稻耕地土壤中的平均浓度是 $1.33 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.78 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[36],这与本研究中在广州土壤中所测得浓度相当($1.79 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 7.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) ($P > 0.05$). 而从地图上可以观察到,大部分的广州市周边区域自 2002~2010 年,已经由农业用地变成了城市居民区. 这一结果表明禁用的农药浓度在中心区域高也是由于城市化进程中土地使用类型的转变所造成.

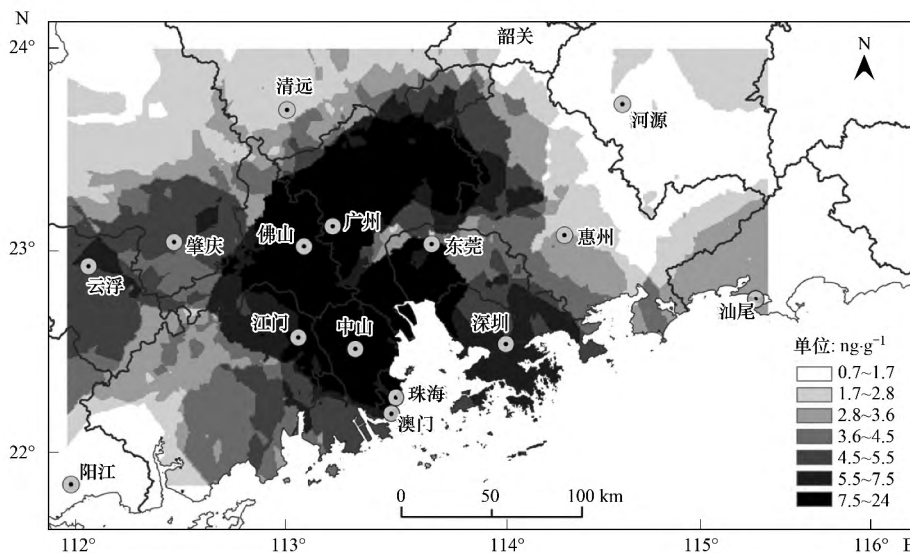
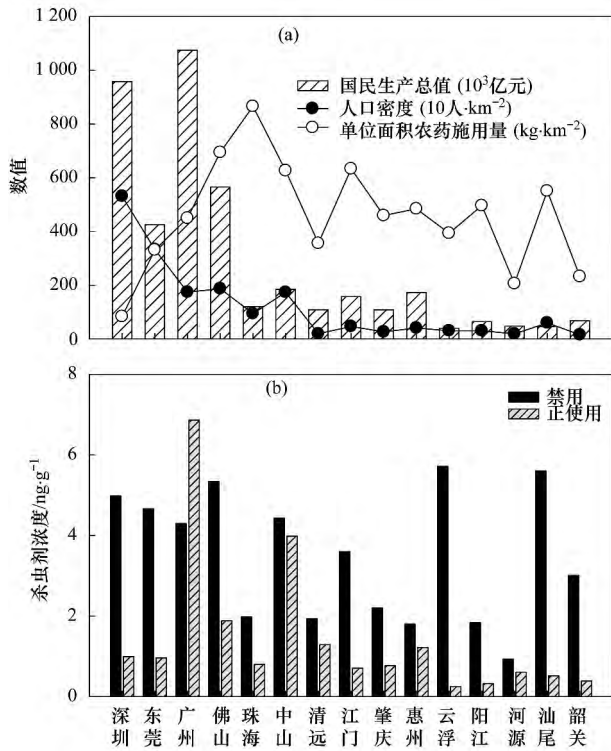


图 4 19 种杀虫剂浓度的实测值在珠江三角洲及其周边地区土壤中的空间分布

Fig. 4 Map of spatial distributions of 19 insecticide concentrations in soil from the Pearl River Delta and surrounding areas

另一方面,土壤中有有机质(TOC)的含量也是影响杀虫剂空间分布的重要因素. Hung 等^[38]发现 TOC 含量的高低会影响杀虫剂进入土壤后经过吸附被固定的比例. 还有研究表明,TOC 含量的大小会影响杀虫剂在土壤中的半衰期,从而影响杀虫剂在土壤中的含量^[30]. 但在本研究中,对 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 与 TOC 做相关性分析发现,两者的

相关关系很弱($R^2 = 0.02$, $P < 0.05$). 这可能是由于珠三角各个区域的农药施用量不同,使得整个区域土壤中杀虫剂的浓度分布与其 TOC 含量分布存在不一致性. 之外,将土壤中杀虫剂浓度经有机碳标准化之后,各行政区域土壤中杀虫剂的含量顺序也只发生了很少的变化,即在中山土壤中,杀虫剂含量经过 TOC 标准化之后有了降低,而其在佛山和惠



(a) 国民生产总值、人口密度及农药单位面积施用量;
 (b) 禁用及正使用杀虫剂平均浓度

图 5 2010 年珠三角及其周边不同行政区域国民生产总值、人口密度及农药单位面积施用量^[37]和禁用及正使用杀虫剂平均浓度

Fig. 5 Gross domestic production, population density and insecticide application amount per unit area^[37], and mean concentrations of banning and current-use insecticides in 2010 from different administrative districts of the Pearl River Delta and surrounding areas

州的土壤中浓度升高了,但其余行政区域的次序变化不大[图 3(b)]. 总的来说,珠三角及其周边区域的杀虫剂分布主要受国民生产总值、人口密度以及城市化发展进程中土地使用类型转变的共同影响.

2.4 土壤中杀虫剂对人类健康潜在的风险

土壤中杀虫剂通过人体表皮暴露而对人类健康产生风险的评估主要参考美国环保署推荐的方法,即利用致癌因子和参考剂量来衡量污染物的致癌和非致癌风险水平^[26].

非致癌风险(HQ):

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (1)$$

致癌风险(HR):

$$HR = CDI \times CSF \quad (2)$$

$$CDI = \frac{EPC \times ABS \times SA \times AF \times FI \times ED \times CF2}{BW \times AT} \quad (3)$$

式中,CDI [mg·(kg·d)⁻¹]是慢性每天摄入速率,RfD [mg·(kg·d)⁻¹]是每一个化合物的非致癌暴露限值-参考剂量,CSF (kg·d·mg⁻¹)是致癌风险的上限——致癌斜率因子.

EPC (mg·kg⁻¹)是化合物的浓度;ABS(无量纲)是通过表皮吸附的比例,1.5%;SA (cm²)是表皮暴露的面积,3300 cm²;AF (mg·cm⁻²)是土壤粘附在皮肤上的因子,1 mg·cm⁻²;FI(无量纲)是通过介质摄入的比例,1;ED (d·a⁻¹)是暴露频率,250 d·a⁻¹;ED (a)是持续暴露的时间,1 a;CF2 (kg·mg⁻¹)是转换因子,为0.000001 kg·mg⁻¹;BW (kg)是体重,70 kg;AT (d)是致癌或非致癌的平均时间,25550 d或365 d. 非致癌风险系数和致癌风险水平相应的阈值分别为1.0和1.0×10⁻⁶~1.0×10⁻⁴.

在本研究中,只有在东莞市工业区内采集的一个样品中发现HQ的累计数值(2.3)高于1,表明在这个工业区内,19种杀虫剂对人体存在较高非致癌风险;对于其余样品,19种杀虫剂累计的HQ值则远远低于非致癌风险的阈值.另一方面,19种杀虫剂累计HR数值的范围为0~3.9×10⁻⁶,其中有5个样品的累计HR值处于美国环保署规定的阈值范围(1.0×10⁻⁶~1.0×10⁻⁴)内,表明它们对暴露其中的人们具有一定的潜在致癌风险.这5个样品分别采集于广州垃圾填埋场(1.32×10⁻⁶)和林地(1.08×10⁻⁶)、中山农业区(2.5×10⁻⁶)、惠州农业区(1.18×10⁻⁶)和东莞的垃圾填埋区(1.01×10⁻⁶).同时,这5个样品所在区域的人口密度分别为1740、1740、1730、410和3300人·km⁻²,是边远区域韶关(154人·km⁻²)、清远(193人·km⁻²)的2.1~22倍^[37],预示着这些区域的土壤会对更多的居民造成潜在的健康风险.总的来说,珠三角及其周边土壤中的19种杀虫剂对人体的健康风险不高,但是少量土壤仍显示出致癌或非致癌的暴露风险.而这些土壤恰好都分布在人口密度比较高的大城市中,从而会对更多的居民造成健康风险.因此,尤其是在人口高度密集的大城市,这些被忽视的杀虫剂需要引起更多的关注.

3 结论

对珠三角及其周边土壤中杀虫剂的研究分析表明,19种杀虫剂总浓度比较低,高浓度的杀虫剂集中分布在珠三角中心地区,低浓度的分布在其周边地区.杀虫剂的空间分布受到国民生产总值、人口

密度和土地使用类型转变的共同影响。来源分析表明,珠三角及其周边土壤中可能存在氯丹类产品的新一轮输入源。珠三角及其周边土壤中的19种杀虫剂对人体暴露致癌和非致癌风险不高,但是仍在人口高度密集的区域发现6个对人体有潜在暴露风险的样品,因此土壤中这些被忽视的杀虫剂也需要引起关注。

参考文献:

- [1] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, *et al.* Association of soil polycyclic aromatic hydrocarbon levels and anthropogenic impacts in a rapidly urbanizing region: spatial distribution, soil-air exchange and ecological risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 676-684.
- [2] Yunker M B, Macdonald R W, Goyette D, *et al.* Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **225**(3): 181-209.
- [3] Niu L L, Xu C, Yao Y J, *et al.* Status, influence and risk assessment of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils across China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(21): 12140-12147.
- [4] Zhang A, Liu W, Yuan H, *et al.* Spatial distribution of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in Zhejiang Province, China, and correlations with elevation and temperature [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(15): 6303-6308.
- [5] Zhang B Z, Yu H Y, You J, *et al.* Input pathways of organochlorine pesticides to typical freshwater cultured fish ponds of South China: hints for pollution control [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(6): 1272-1277.
- [6] 陈海红, 骆永明, 滕应, 等. 重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 302-307.
- [7] 郭森, 陶澍, 杨宇, 等. 天津地区人群对六六六的暴露分析 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 164-167.
- [8] 吴志昂, 谢光炎, 杨国义, 等. 广州市农业土壤中六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs) 的残留特征 [J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(4): 1256-1260.
- [9] 余世清, 唐伟, 卢滨. 某农药厂废弃场地六六六和滴滴涕污染分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2645-2653.
- [10] 张家泉, 祁士华, 邢新丽, 等. 闽江干流沿岸土壤及河口沉积柱中有机氯农药分布特征 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(3): 673-679.
- [11] Ge J, Woodward L A, Li Q X, *et al.* Composition, distribution and risk assessment of organochlorine pesticides in soils from the Midway Atoll, North Pacific Ocean [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **452-453**: 421-426.
- [12] 李尧, 左谦, 刘文新, 等. 河北表层土壤中七氯残留污染现状及空间分异特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(1): 230-234.
- [13] 迭庆杞, 聂志强, 黄启飞, 等. 珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(2): 298-304.
- [14] Zhang A, Fang L, Wang J, *et al.* Residues of currently and never used organochlorine pesticides in agricultural soils from Zhejiang Province, China [J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60**(12): 2982-2988.
- [15] 徐彦军, 刘帅刚. 我国禁用限用农药手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. 1-161.
- [16] Desalegn B, Takasuga T, Harada K H, *et al.* Historical trends in human dietary intakes of endosulfan and toxaphene in China, Korea and Japan [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(10): 1398-1405.
- [17] Silva M H, Carr Jr W C. Human health risk assessment of endosulfan: II. dietary exposure assessment [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010, **56**(1): 18-27.
- [18] Silva M H, Beauvais S L. Human health risk assessment of endosulfan. I: toxicology and hazard identification [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010, **56**(1): 4-17.
- [19] Juang K W, Lee D Y. A comparison of three Kriging methods using auxiliary variables in heavy-metal contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, **27**(2): 355-363.
- [20] Ma X X, Ran Y, Gong J, *et al.* Concentrations and inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in watershed soils in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **145**(1-3): 453-464.
- [21] Zhang J Q, Qi S H, Xing X L, *et al.* Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: a case study in Xinghua Bay [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(6): 1270-1275.
- [22] Zhou Q, Wang J, Meng B, *et al.* Distribution and sources of organochlorine pesticides in agricultural soils from central China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **93**(1): 163-170.
- [23] Wang B, Huang J, Lu Y, *et al.* The pollution and ecological risk of endosulfan in soil of Huai'an city, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(12): 7093-7101.
- [24] Jia H, Liu L, Sun Y, *et al.* Monitoring and modeling endosulfan in Chinese surface soil [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(24): 9279-9284.
- [25] Li H Z, Sun B Q, Lydy M J, *et al.* Sediment-associated pesticides in an urban stream in Guangzhou, China: implication of a shift in pesticide use patterns [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, **32**(5): 1040-1047.
- [26] U. S. Environmental Protection Agency. Baseline human health risk assessment for the harbor oil study area [EB/OL]. <http://www.epa.gov/region10/pdf/sites/harboroil/Baseline-Human-Health-Risk-Assessment-for-Harbor-Oil-Superfund-Final.pdf>, 2011-12-30.
- [27] Bidleman T F, Jantunen L M, Helm P A, *et al.* Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in Arctic air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(4):

- 539-544.
- [28] Sovocool G W, Lewis R G, Harless R L, *et al.* Analysis of technical chlordane by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1977, **49**(6): 734-740.
- [29] Jiang Y F, Wang X T, Jia Y, *et al.* Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3): 989-997.
- [30] 郭敏, 单正军, 石利利. 氟虫腈在三种土壤中的降解特性研究[J]. *农药学学报*, 2008, **10**(3): 335-342.
- [31] 崔新仪, 储晓刚, 王大宁. 氟虫腈及其代谢物的研究进展[J]. *农药*, 2008, **47**(2): 87-89.
- [32] 朱国念, 吴金涛, 刘乾开, 等. 氟虫腈在模拟稻田生态系中降解途径的研究[J]. *农药学学报*, 2000, **2**(2): 52-56.
- [33] Shuai X, Chen J, Ray C. Adsorption, transport and degradation of fipronil termiticide in three Hawaii soils [J]. *Pest Management Science*, 2012, **68**(5): 731-739.
- [34] Ying G G, Kookana R. Laboratory and field studies on the degradation of fipronil in a soil [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2002, **40**(7): 1095-1102.
- [35] 广东农村统计年鉴编辑委员会. 广东农村统计年鉴 2011 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011.
- [36] Li J, Zhang G, Qi S, *et al.* Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **372**(1): 215-224.
- [37] 广东省统计局. 广东统计年鉴 2011 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011.
- [38] Hung C C, Gong G C, Chen H Y, *et al.* Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **148**(2): 546-554.