

贵州省中药材 GAP 基地表层土壤中有机氯农药的残留状况\*

中药材生产质量管理规范 (Good Agricultural Practice for Chinese Crude Drugs 简称中药材 GAP), 是从保证中药材质量出发, 控制影响药材生产质量的各种因素, 规范药材各个生产环节, 乃至全过程, 以达到药材真实、优质、稳定、安全、可控的目的. 贵州省是国家中药现代化科技产业基地建设省份之一, 有中药资源品种 4290 种, 居全国中药资源品种的第四位.

本文着重探讨了目前 BHC 和 DDT 在表层土壤中的残留现状, 以期对贵州省主要药材 GAP 基地土壤中的农药污染做一个评估, 为贵州中药材规范化种植提供参考资料.

1 样品的采集和分析

于 2005 年 8 月在贵州省 9 个县市 11 个主要药材 GAP 基地采集 148 个表层土壤样品, 每个样点选择大约 100×100m<sup>2</sup> 的地块, 在其中均匀布点采集 5 个表层土样 (10cm), 合并为 1 个混合样本. 样品在烘箱中 45℃ 下烘干, 在套环式撞击制样机中粉碎, 过 60 目筛, 密封袋封装, 室温保存.

精确称取 10g 土样置于 100 ml 具塞锥形瓶中, 用石油醚和丙酮混合液 12.0ml (体积比为 10:2) 浸泡过夜, 移至上清液, 氮吹定容至 2.0ml 用 1m 硫酸净化一次 (个别样品需净化 2—3 次), 用 2 ml 高纯水除酸, 无水硫酸钠脱水, 待测.

样品中 BHC 和 DDT 用气相色谱仪测定, 载气为高纯氮气, 柱前压为 1kg·cm<sup>-2</sup>, 进样口温度 240℃, 检测器温度 240℃, 柱温 220℃, 进样量 8μl

所测化合物使用标准样品的保留时间定性, 外标峰面积定量. 农药标准品由中国成都化学试剂厂生产, 纯度大于 99%, 包括 α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDT 等 8 种. 最低检出限为 0.008—0.05mg·kg<sup>-1</sup>, 线性关系良好 (r≥0.999), 加标平均回收率 70.8%—107.1%, 相对标准偏差 1.0%—7.5%, 满足环境中痕量有机污染物分析要求.

2 GAP 基地土壤中 BHC 和 DDT 的残留量

贵州省 9 个县市 11 个主要药材 GAP 基地 148 个土壤样品中 8 种有机氯农药的残留状况见表 1. 在所检测的 148 个样品中, 均有不同含量水平的 BHC 被检出, 平均含量为 81.7mg·kg<sup>-1</sup>, 最大值、最小值分别为 690.8mg·kg<sup>-1</sup> 和 0.02mg·kg<sup>-1</sup>. 大部分土壤样品的 BHC 浓度在 50—100mg·kg<sup>-1</sup> 之间, 占总样品的 73.4%, 其次为 100—300 mg·kg<sup>-1</sup>, 占总样品的 24.6%, 而浓度大于 300mg·kg<sup>-1</sup> 仅占样品总数的 2%. 由此可见, 贵州省中药材规范化种植基地土壤中 BHC 的含量大部分远远低于国家土壤环境质量二级标准 500mg·kg<sup>-1</sup> (GB 15618—1995). 因此, 贵州省土壤中的六六六含量是符合中药材规范化种植要求的.

表 1 GAP 基地土壤中有机氯农药的残留量 (mg·kg<sup>-1</sup>)

| 基地 | 样品数 | 六六六        |       | 滴滴涕     |     | 基地 | 样品数 | 六六六        |       | 滴滴涕        |     |
|----|-----|------------|-------|---------|-----|----|-----|------------|-------|------------|-----|
|    |     | 浓度范围       | 平均值   | 浓度范围    | 平均值 |    |     | 浓度范围       | 平均值   | 浓度范围       | 平均值 |
| 1  | 10  | 43.0—325.6 | 170.2 | 0.6—1.4 | 0.5 | 7  | 19  | 10.4—690.8 | 125.0 | 0.4—7.13.0 |     |
| 2  | 30  | 20—260     | 86.3  | 0—34.2  | 2.4 | 8  | 11  | 7.1—201.1  | 67.4  | 0—20.1     | 1.9 |
| 3  | 3   | 1.0—2.2    | 1.6   | 0—0.9   | 0.5 | 9  | 14  | 1.1—220.5  | 97.5  | 0.7—9.4    | 2.6 |
| 4  | 22  | 0.05—221.8 | 23.8  | 0—2.5   | 0.3 | 10 | 8   | 32.0—170   | 147.1 | 0.1—1.5    | 0.2 |
| 5  | 29  | 0.03—297.4 | 57.7  | 0—10.5  | 2.9 | 11 | 3   | 36.7—131.0 | 88.0  | 1.6—6.3    | 3.9 |
| 6  | 6   | 28.8—117.2 | 73.0  | 0—5.1   | 2.0 |    |     |            |       |            |     |

在所检测的样品中, DDT 的检出率为 76%, 平均含量为 2.2mg·kg<sup>-1</sup>, 最大值为 30.0mg·kg<sup>-1</sup>, 最小值为 0.01mg·kg<sup>-1</sup>. 浓度在 1—5mg·kg<sup>-1</sup> 之间的样品数占检出样品数的 68%, 而浓度小于 0.1mg·kg<sup>-1</sup> 和在 5—10 mg·kg<sup>-1</sup> 之间的样品数占检出样品数的 28.3%, 浓度大于 10mg·kg<sup>-1</sup> 占 3.7%. 由此可见, 贵州省中药材规范化种植基地土壤中 DDT 的含量均远远低于中国土壤环境标准中自然背景值 (50mg·kg<sup>-1</sup>) (GB 15618—1995). 因此, 贵州

2007 年 7 月 3 日收稿.

\* 国家自然科学基金(项目编号: 40361004)和贵州省中药现代专项黔科合中药专字 [2004] 32 以及黔科合中药专字 [2007] 5011 联合资助. \* \* 通讯作者: Tel (0851) 6701986 E-mail Zhangningsh@263.net

省土壤中的滴滴涕含量优于中药材规范化种植要求.

### 3 GAP基地土壤中 BHC 和 DDT 的残留特征

与国内其它地区的比较分析表明, 贵州省中药材基地土壤中 HCH 的含量较高, 平均含量为  $81.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 最高达到  $690\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (仅一个样品), 超过了六六六的国家土壤环境质量二级标准, 这可能是贵州省农村家庭长期大量使用六六六粉来防治跳蚤所至的点源污染. 值得注意的是, 在所调查的土壤样品中仅 48% 土壤的六六六含量低于国家土壤环境质量一级标准, 而 52% 土壤的六六六含量超过国家土壤环境质量一级标准, 进一步说明了贵州省农村过去的确大量使用过六六六农药, 而且对农业土壤造成了一定的污染.

贵州省中药材基地土壤中 DDT 含量却较国内外土壤的要低很多. 约占浙江省北部的 1/20 罗马尼亚乡村的 1/100 这可能与各区域 DDT 的使用情况有关, 但是否与各区域环境因素对 DDT 的降解是否有关有待进一步深入研究. 所测样品中 DDT 含量均远远低于土壤环境自然背景值.

### 4 GAP基地土壤中 BHC 和 DDT 的异构体组成

148个土壤样品中, BHC 的 4种异构体检出率分别为  $\alpha$ -BHC 92.9%,  $\delta$ -BHC 72.3%,  $\beta$ -BHC 68.8%,  $\gamma$ -BHC 51.8%. 含量大小依次为  $\delta$ -BHC> $\beta$ -BHC> $\alpha$ -BHC> $\gamma$ -BHC. 各异构体之间的理化性质不同, 以及工业产品中各组分的含量差异较大, 其在环境中的降解速率不同, 这是影响它们在土壤中残留量不同的因素. 如  $\gamma$ -BHC 的  $\lg K_{ow}$  值最低, 且最易被土壤微生物降解, 并通过光化学反应转化生成  $\alpha$ -BHC

在检测的 DDT 异构体中, 4种代谢物  $p,p$ -DDE,  $o,p$ -DDT,  $p,p$ -DDD,  $p,p$ -DDT 的检出率分别为 57.4%, 24.0%, 7.8%, 31.9%, 含量大小依次为  $p,p$ -DDE> $p,p$ -DDT> $p,p$ -DDD> $o,p$ -DDT,  $p,p$ -DDE 的检出率及含量均最高, 所有样品的均值为  $0.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 远远低于国内外其它地区, 约为上海的 1/80 美国 Alabama 的 1/30 这可能与各地的施用历史及异构化程度有关.

### 5 小结

本次研究的贵州省中药材规范化种植基地土壤中 BHC, DDT 及它们的异构体的含量低于国家土壤环境质量二级标准, 符合中药材规范化种植要求, 尤其是 DDT 的含量大大低于国家土壤环境质量自然背景值. 前人已有的研究表明, BHC 和 DDT 在食物链中有巨大的富集能力, 因此, 贵州省中药材基地土壤中 BHC 和 DDT 的含量水平特别是含量较高的  $\delta$ -BHC 是否影响到药材的药用安全性有待进一步研究.

陈文生 张明时<sup>\*\*</sup> 夏品华 王兴宁 供稿

(贵州师范大学, 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳, 550001)