

土壤含水量和胡敏酸对有机氯农药降解的影响*

杜丽亚^{1,2} 章钢娅^{1†} 靳伟¹

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

EFFECTS OF SOIL WATER CONTENT AND HUMIC ACID ON DEGRADATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES

Du Liya^{1,2} Zhang Gangya^{1†} Jin Wei¹

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

关键词 含水量;胡敏酸;有机氯农药;降解
中图分类号 X131.3 文献标识码 A

尽管我国从 1983 年就开始禁用有机氯农药,但环境中仍有大量残留存在。土壤中污染物的残留是吸附、降解和迁移等各种理化作用和生物作用的综合结果,其中降解是制约其残留量的关键过程^[1~5]。大量研究表明,影响土壤中农药降解的主要环境因素包括土壤有机质、土壤温度、土壤 pH 和土壤含水量等^[6~8],因为这些因素显著影响着土壤微生物的数量和活性。微生物代谢所需的营养物质有一部分来自农药和土壤有机质,土壤中微生物对其降解起着重要作用。胡敏酸(HA)是土壤有机质的主要组分,因此以 HA 代表土壤有机质对农药降解的影响是合理的,也有很多关于 HA 对农药在土壤中吸附等环境行为影响的研究报道。

土壤是个复杂体系,只孤立地研究某单一因

素的降解作用是不够的。本文从土壤的实际情况出发,将土壤含水量、有机质和微生物三个因素综合起来,探索在不同含水量条件下,土壤有机质组分胡敏酸(HA)分别在灭菌和不灭菌处理下对典型有机氯农药 HCHs 和 DDTs 降解的影响,以期对研究有机氯农药在土壤中的降解提供一定的帮助。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤(本文图表中的数据只引用了嘉兴双桥土的数据)的基本性质^[9]见表 1,其中的 HCHs 和 DDTs 的背景值见表 2。

表 1 供试土壤的基本性质

采样地点	采集土层(cm)	土壤类型	利用方式	pH ¹⁾	有机质(g kg ⁻¹)	粘粒(g kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC(cmol kg ⁻¹)
嘉兴双桥	0~20	青紫泥	水稻田	5.99	33.17	337	20.65
常熟谢桥	0~20	黄泥土	稻麦轮作	6.39	21.73	289	16.43
常熟站	0~20	乌栅土	稻麦轮作	7.33	40.55	280	21.79

1) 1:2.5 水提

* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805)资助

† 通讯作者:章钢娅(1955~),女,研究员,主要研究土壤化学。E-mail: gyzhang@issas.ac.cn

作者简介:杜丽亚(1981~),女,硕士研究生,主要研究方向为有机污染化学。E-mail: liyadu2008@163.com

收稿日期:2004-09-30;收到修改稿日期:2005-03-09

表 2 供试土壤中 HCHs 和 DDTs 的背景值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

采样地点	-HCH	-HCH	-HCH	-HCH	<i>p, p</i> -DDE	<i>p, p</i> -DDD	<i>o, p</i> -DDT	<i>p, p</i> -DDT
嘉兴双桥	0.8	1.7	1.0	<0.1	15.6	19.4	<0.1	12.0
常熟谢桥	0.5	1.6	1.9	0.1	18.9	4.0	<0.1	1.6
常熟站	1.6	3.6	51.4	0.9	21.8	10.0	5.7	5.9

1.2 HCHs 和 DDTs 的测定方法

采用 GB/T 14550-93 气相色谱法,仪器条件:柱子 HP-5, $0.32 \mu\text{m} \times 30 \text{m}$,柱温 260°C ,进样口温度 240°C ,检测器温度 290°C 。回收率在 81% 以上。

1.3 土壤有机质的去除方法

称一定量土样于烧杯中,先不加 H_2O_2 直接在 110°C 烘箱中加热 $5 \sim 6 \text{h}$,冷却后,加入 H_2O_2 检验,若无气泡,表明有机质被去除。

1.4 灭菌的方法

连续 3 d,每天在 120°C 烘箱中加热 30 min。

1.5 HA 的分离与制备方法

焦磷酸钠-氢氧化钠快速提取法。

1.6 试剂

丙酮和石油醚、浓 H_2SO_4 、无水 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,有机氯农药标样(-、-、-和 -HCH、*p, p*-DDE、*p, p*-DDD、*o, p*-DDT 和 *p, p*-DDT) 购自南京市环境监测中心站,为国家标准样品。

2 实验设计

本实验中的水分条件覆盖了从较干旱的 10% 土壤含水量到长期渍水的淹水(约 1 cm 厚的水膜)条件,加上 25% 和 60% 土壤含水量两个居中状态,共有 4 个水分条件。每个样品处理均设置 2 个重复,每个土壤共计样品数 48 个[3(对照土,去 OM 土,加 HA 土) $\times 2$ (灭菌、未灭菌) $\times 4$ (含水量) $\times 2$ (重复)]。在 100 ml 烧杯中称入 20.00 g 土样(灭菌或未灭菌,去有机质或对照土)(所谓的对照土,即未去除有机质的土样或未加入 HA 的自然土样),加入每个组分均为 $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ 的正己烷溶液,搅匀,待正己烷完全挥发后(对加入 HA 的处理,此时需添加有机质组分 HA,HA 碳与土壤干重比为 1:200),然后用去离子水将土壤含水量分别调为 10%、25%、60% 和淹水条件,用保鲜膜密封后在 25°C 下闭光培养,在第 2、4、6、8 周取样分析。

3 结果

3.1 含水量对降解的影响

3.1.1 对照土样 (1) 经灭菌处理的对照土样。

实验结果表明,如图 1 和图 2, HCHs 和 DDTs 的降解都是随着土壤含水量的增大而加快。

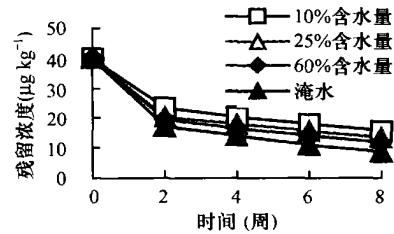


图 1 经灭菌处理土壤含水量对 HCH 降解的影响

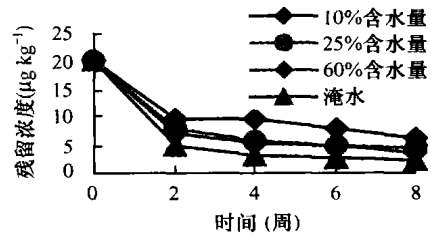


图 2 经灭菌处理土壤含水量对 DDT 降解的影响

(2) 不经灭菌处理的对照土样。实验发现,如图 3 和图 4,与对照土样经灭菌处理后的情况比较,相同的是 HCHs 和 DDTs 的降解也是随着土壤含水量的增大而加快。

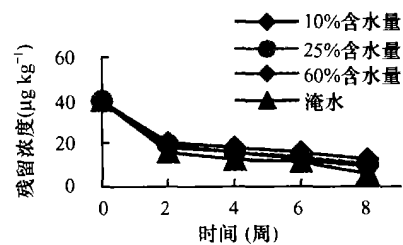


图 3 不经灭菌处理土壤含水量对 HCH 降解的影响

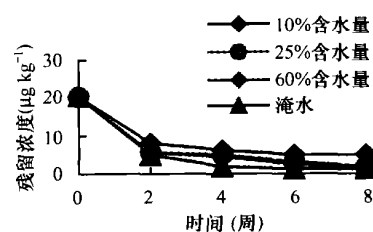


图 4 不经灭菌处理土壤含水量对 DDT 降解的影响

3.1.2 去有机质土样 (1) 经灭菌处理的去有机质土样。与对照土样经灭菌处理后的情况比较(图 5), 相同的是 DDTs 的降解仍是随着土壤含水量的增大而加快。

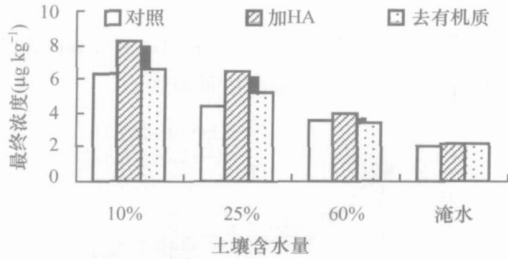


图 5 不同含水量条件下经灭菌后 HA 对 DDT 降解的影响

常熟谢桥和常熟站土样的实验与嘉兴双桥结果一样, 与对照土样经灭菌处理后的情况相比不同的是(图 6), HCHs 在 25% 土壤含水量下的降解速率大于 60% 土壤含水量下的降解速率, 接近淹水条件下的降解速率, 这或许是因为去有机质使土壤结构发生了一定的变化, 引起土壤吸附性能的变化^[10], 导致其降解速率不像对照处理那样严格地与土壤含水量呈正相关。

(2) 不经灭菌处理的去有机质土样。与对照土样不经灭菌处理的情况比较(图 7), 相同的是, DDTs 的降解也是随着土壤含水量的增大而加快。

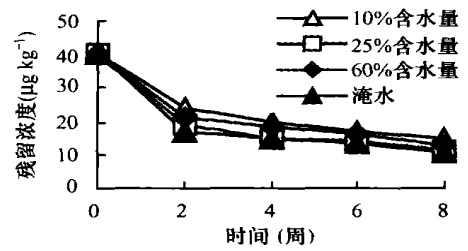


图 6 去有机质土样经灭菌处理后土壤含水量对 HCH 降解的影响

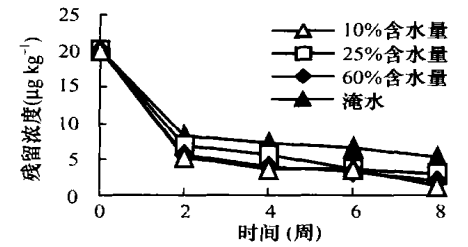


图 7 去有机质土样不经灭菌处理土壤含水量对 DDT 降解的影响

但对于 HCHs, 不同含水量下的降解速率无显著差异(表 3), 这可能是多种直接和间接影响因素交互作用的结果, 比如土壤含水量对微生物数量和活性的影响、土壤含水量对土壤通气状况的影响、去有机质处理对土壤结构和理化性能的影响、以及去有机质对微生物的影响等。

表 3 去有机质土样不经灭菌处理不同含水量下 HCHs 的残留浓度 (µg kg⁻¹)

培养时间(周)	10%含水量	25%含水量	60%含水量	淹水
0	40.0	40.0	40.0	40.0
2	20.9	18.4	18.7	17.6
4	15.3	15.0	15.1	14.7
6	14.4	13.0	13.4	13.3
8	10.4	8.9	9.6	8.1

3.1.3 加 HA 土样 (1) 经灭菌处理的加 HA 土样。与经灭菌处理后的对照土样趋势一样(图 5), DDTs 的降解也是随着土壤含水量的增大而加快。但是可以看出, 在相同的土壤含水量条件下, 加 HA 土样中 DDTs 的最终残留要高于对照土样, 这说明 HA 的加入增加了吸附态 DDTs 量而抑制了其降解。

对于 HCHs, 与经灭菌处理后的去有机质土样情况相同(图 8), 它在 25% 土壤含水量下的降解速率大于 60% 土壤含水量下的降解速率。

(2) 不经灭菌处理的加 HA 土样。对于 HCHs,

在不同含水量下的降解速率无显著差异(表 4)。

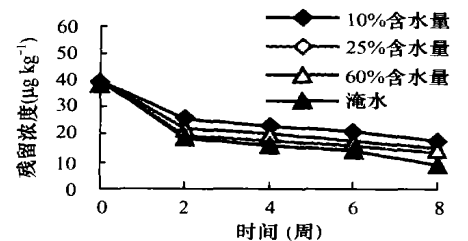


图 8 土样经灭菌处理后加 HA, 土壤含水量对 HCH 降解的影响

表 4 加 HA 土样不经灭菌处理不同含水量下 HCHs 的残留浓度 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

培养时间(周)	10%含水量	25%含水量	60%含水量	淹水
0	40.0	40.0	40.0	40.0
2	19.7	19.0	16.9	17.2
4	13.0	16.2	15.8	14.1
6	10.4	13.3	14.4	13.7
8	8.3	10.4	9.6	8.0

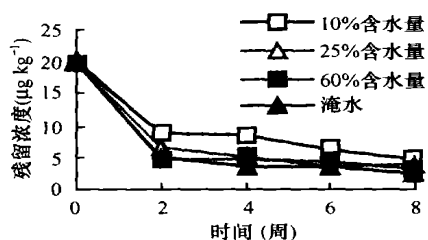


图 9 加 HA 土样不经灭菌处理土壤含水量对 DDT 降解的影响

DDTs 的降解速率随土壤含水量的增大而加快的趋势也不如对照土样和去有机质土样显著(图 9)。这也是多种影响因素交互作用的结果,不但包括土壤含水量对微生物数量和活性的影响、土壤含

水量对土壤通气状况的影响等,更主要的可能是因为 HA 的吸附农药和提高微生物活性的双重作用,至于其详细的影响机理还不清楚。

3.2 各种处理下的 p, p -DDE 和 p, p -DDD 最大可提取量

分别通过对照、去除有机质和加 HA 处理土样后,研究 p, p -DDE 和 p, p -DDD 在灭菌和不经灭菌条件下的最大可提取量(整个培养期间的 4 次取样中,所检测到的农药组分的最高浓度),见表 5 和表 6。

研究表明: p, p -DDE 的最大可提取量与含水量之间没有一定的规律性;在去有机质土样不经灭菌处理以外的所有情况下, p, p -DDD 的最大可提取量都是在淹水条件下最低。

表 5 各种处理下的 p, p -DDE 最大可提取量 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

土壤含水量 (%)	对照		去除土壤有机质		加入 HA	
	灭菌	未灭菌	灭菌	未灭菌	灭菌	未灭菌
10	24.3	20.1	21.4	19.1	28.6	28.6
25	24.8	21.4	23.9	20.6	24.8	25.6
60	23.9	18.9	20.6	20.1	25.4	24.6
淹水	22.0	20.2	21.5	20.6	24.8	23.6

表 6 各种处理下的 p, p -DDD 最大可提取量 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

土壤含水量 (%)	对照		去除土壤有机质		加入 HA	
	灭菌	未灭菌	灭菌	未灭菌	灭菌	未灭菌
10	15.0	18.9	9.7	17.1	13.3	20.7
25	16.1	18.6	12.6	16.2	12.4	21.1
60	12.2	20.0	13.0	15.9	14.2	18.0
淹水	11.6	14.7	13.4	12.3	11.6	14.8

4 结 论

通过将微生物、土壤含水量和有机质组分 HA 结合起来,研究这些因素对典型有机氯农药 HCHs

和 DDTs 降解的影响,结果发现,对于对照土样,不管是否经灭菌处理,HCHs 和 DDTs 的降解都是随着土壤含水量的增大而加快;试验中的去有机质和加 HA 土样,在不经灭菌的情况下,HCHs 在不同含水量下的降解速率无显著差异,DDTs 的降解都是随着

土壤含水量的增大而不同程度的加快;关于去有机质和加 HA 土样,经灭菌处理后,两种土样中 HCHs 的降解都是在 25% 土壤含水量下的降解速率大于 60% 土壤含水量下的降解速率,DDTs 的降解仍是随着土壤含水量的增大而加快。试验中 *p,p'*-DDE 的最大可提取量与含水量之间没有一定的规律性。在去有机质土样不经灭菌处理以外的所有情况下,*p,p'*-DDD 的最大可提取量都是在淹水条件下最低。

参考文献

- [1] 张卫,虞云龙,吴加伦,等. 阿维菌素在土壤中的降解和高效降解菌的筛选. 土壤学报,2004,41(4):590~596
- [2] Zhang Y, Peng B Z, Gao X, *et al.* Degradation of soil properties due to erosion on sloping land in southern Jiangsu Province, China. *Pedosphere*, 2004, 14(1):17~26
- [3] 郎印海,蒋新,赵其国,等. 磺酰脲除草剂在土壤中环境行为的研究. 应用生态学报,2002,13(9):1187~1190
- [4] 任理,毛萌. 阿特拉津在饱和砂质壤土中非平衡运移的模拟. 土壤学报,2003,40(6):829~837
- [5] 安琼,董元华,王辉,等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律. 土壤学报,2004,41(3):414~419
- [6] Marshall S J, House W A, White G F. Role of nature organic matter in accelerating bacterial biodegradation of sodium dodecyl sulfate in rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34:2237~2242
- [7] Walker A, Moon Y H, Welch S J. Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. *Pestic. Sci.*, 1992, 35:109~116
- [8] 卞永荣,蒋新,王代长,等. 五氯酚在酸性土壤表面的吸附-解吸特征研究. 土壤,2004,36(2):181~186
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京:中国农业科技出版社,2000
- [10] Balcke G U, Kulikova N A, Hasse S, *et al.* Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, 66:1805~1812