

稻改草后土壤中 DDT 及其代谢产物的动态变化*

梁潘霞^{1,2,3} 董元华^{1,3†} 安琼^{1,3} 李伏生²

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 广西大学农学院, 南宁 530005)

(3 中国科学院南京土壤研究所- 香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室, 南京 210008)

摘要 用盆栽方法研究了 DDT 及其主要降解产物在水稻土改种草后土壤中的残留动态, 比较了植黑麦草土壤与未植草土壤中 DDT 残留的差异。盆栽试验设计 3 种 DDT 处理浓度, 分别为 0、0.5、5.0 mg kg⁻¹, 每处理 4 次重复。研究表明, DDT 的残留量随着时间的增加而不断减少, 且前期降解速率比后期快。在试验的第 81 天, DDT 浓度为 0.5、5.0 mg kg⁻¹ 的植草土壤中, DDT 分别减少了 27.24%、20.50%。比较植黑麦草和未植黑麦草土壤, p, p'-DDT 残留量在试验的 16 d、32 d、64 d、81 d 均出现显著性差异。这可能与植物释放到根际的酶和有机分泌物能有效地促进农药降解有关。同时, DDT 的代谢产物 DDE 随着时间的增加而逐渐增加。

关键词 DDT; 黑麦草; 土壤; 残留

中图分类号 X131.3 文献标识码 A

DDT 作为一种广谱型有机氯杀虫剂, 曾被广泛地应用于农业生产上的病虫害防治和公共卫生方面控制病原体的传播。全世界 DDT 最高年生产量达到 40 万 t。我国从 20 世纪 50 年代开始使用, 虽然已于 1983 年禁止使用, 但由于其化学性质稳定、降解十分缓慢, 至今在土壤中仍有大量残留^[1], 同时由于生物对其有很强的放大作用, 因此研究其在土壤环境中的残留动态不仅是环境管理的需要, 也可为食品安全提供一些理论依据。1978 年至 1980 年 16 省市粮食中滴滴涕检出范围 0.001~480 mg kg⁻¹, 检出率为 49.82%; 1975 年至 1980 年 16 省市的烟草中滴滴涕检出范围 0.08~72.96 mg kg⁻¹, 检出率 97.98%, 均值 3.16 mg kg⁻¹^[2]。目前, 各国科学家仍在不断地跟踪 DDT 对环境的影响, 而对于水稻土改种草后, 植草土壤中 DDT 及其代谢产物的变化研究较少, 这方面的研究可为农业结构调整提供一些理论依据。

本试验通过盆栽试验来研究 DDT 在土壤中的残留动态, 比较植黑麦草土壤和未植黑麦草土壤中 DDT 残留的差异, 探讨其动态变化规律。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 土壤 试验所用的土壤为江苏常熟谢桥镇水稻土(0~20 cm), 风干后过 2 mm 筛。其 pH 值为 6.39, 有机质含量 21.73 g kg⁻¹, 阳离子交换量 16.43 cmol kg⁻¹。

1.1.2 植物 黑麦草(丹麦农种子公司生产的草籽)。

1.1.3 试验试剂和设备 工业品 DDT 含 p, p'-DDE、o, p'-DDT、p, p'-DDD、p, p'-DDT, 主要成分为 p, p'-DDT。石油醚(沸程 60~90 °C, 分析纯), 丙酮(分析纯); H₂SO₄(98%, 分析纯); 无水 Na₂SO₄(分析纯), 在马福炉 650 °C 烘 4 h, 待冷至常温后, 置于玻璃瓶中密封储存, 待用; 以结晶 Na₂SO₄(分析纯) 配制 2% 的 Na₂SO₄ 水溶液。

含待测 DDT 4 组分(p, p'-滴滴伊(p, p'-DDE)、o, p'-滴滴涕(o, p'-DDT)、p, p'-滴滴滴(p, p'-DDD)、p, p'-滴滴涕(p, p'-DDT)) 的标准液购于中国标准研究

* 国家自然科学基金项目(40271097)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410805)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-435)和江苏省自然科学基金前期预研项目(BK2004219)资助

† 通讯作者

作者简介: 梁潘霞(1979~), 女, 硕士, 现在广西农业科学院土壤肥料研究所工作

收稿日期: 2005-04-04; 收到修改稿日期: 2005-09-27

所, 各组份浓度均为 $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ (正己烷)。以石油醚逐步稀释至各组分浓度范围为 $1.0 \sim 500 \text{ ng ml}^{-1}$, 为工作液, 用于制作工作曲线。

所用仪器为: Agilent 6890 N 气相色谱仪, 配微电子俘获检测器 (GC/ μ ECD), 7683 自动进样系统和色谱工作站。毛细管柱 DB-1701, 内径 0.32 mm , 长 30 m 。气相色谱仪在样品测试前, 进行必要的校准、核对和条件化, 并且需进同一浓度标液 $5 \sim 7$ 次, 直到 $\text{RSD} < 5\%$, 然后开始进行样品的测试, 以确保色谱仪的准确性。

1.2 研究方法

1.2.1 土壤处理

试验设 3 种 DDT (p , p' -DDE、 p , p' -DDD、 o , p' -DDT、 p , p' -DDT 的总和) 浓度, 分别为 $0, 0.5, 5.0 \text{ mg kg}^{-1}$, 为了使试验所用土壤得到充分混匀, 试验分两个步骤将 DDT 与土壤混匀。

(1) 用 100 ml 丙酮作溶剂溶解试验所需要的 DDT, 然后加到 1000 g (过 20 目筛) 土壤中 (0 浓度直接添加等量的丙酮), 充分搅拌混匀, 为第一母体污染土壤。

(2) 待第一母体污染土壤中丙酮挥发干后, 再分别加入 4000 g 土壤, 充分混匀, 使 DDT 浓度达到试验处理要求, 最后装入高 20 cm , 内径 19.8 cm 的瓷盆中, 放置 1 d 后使用。

1.2.2 盆栽试验

调节各处理的土壤湿度, 使土壤含水量保持为 60% , 每盆种植黑麦草 45 株。设置种植植物和不种植植物处理。每一处理重复 4 次。

1.2.3 样品采集

分别于拌好农药后的 $1, 2, 4,$

$8, 16, 32, 64, 80 \text{ d}$ 采集土壤, 以分析其中的农药含量。黑麦草只在试验结束时采集 1 次。

土壤样品: 用长 25 cm , 内径 1.5 cm 的土钻在盆中梅花状取点 (5 点), 并将土混匀, 然后马上称取 20 g 土壤放入已称过重量的铝盒中, 置于烘箱中 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 测定其含水量。其余样品待测。

1.3 样品的处理和测定

准确称取土壤鲜样 10.00 g 置于滤纸筒内, 加入 60 ml 丙酮/石油醚 ($1:1$) 混合提取剂浸泡过夜, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下用索氏器提取 6 h , 提取液用浓硫酸净化。

测定条件: 载气为 He, 流速 2 ml min^{-1} , 辅助气为高纯氮气, 流速 60 ml min^{-1} ; 进样量: $1 \mu\text{l}$, 不分流进样。进样口温度 $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱温 $165 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min , 以 $6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的温度升温至 $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min 。以峰高外标法定量。

本试验土壤 DDT 的回收率为 $93.7\% \sim 96.8\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 总 DDT 在土壤中的残留

在各个试验阶段, 土壤中总 DDT 含量的试验结果见表 1。在未添加农药的空白中 DDT 含量在试验的前 4 d 有缓慢的下降趋势, 这可能是因为试验土壤原来是干土状态, 试验开始后给其浇水, 湿度上升, 微生物活性增加的缘故, 而后期变化不大, 这可能是因为土壤中微生物对土壤老化态残留农药的降解作用有限的缘故; 在添加农药的土壤中, 无论是植草土壤还是未植草土壤, 土壤中总 DDT 的降解呈现前快

表 1 总 DDT 在土壤中的残留¹⁾

Table 1 Residues of DDTs in the experimented soil ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

| 加入 DDT 数量 Concentration (mg kg^{-1}) | | 采样间隔天数 Sampling times | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | 0 d | 1 d | 2 d | 4 d | 8 d | 16 d | 32 d | 64 d | 80 d |
| 0 (CK) | 未植草 No ryegrass | 37.0 ± 0.8 | 36.3 ± 1.5 | 30.1 ± 1.6 | 26.6 ± 0.1 | 26.6 ± 1.2 | 27.4 ± 0.7 | 28.4 ± 1.3 | 29.1 ± 1.4 | 29.0 ± 2.1 |
| | 植草 Ryegrass | 37.0 ± 0.8 | 36.3 ± 1.5 | 30.1 ± 1.6 | 26.6 ± 0.1 | 27.3 ± 3.6 | 27.2 ± 1.1 | 27.6 ± 3.1 | 27.6 ± 2.0 | 27.8 ± 0.4 |
| 0.5 | 未植草 No ryegrass | 453.7 ± 0.7 | 409.7 ± 70.7 | 356.6 ± 7.9 | 369.0 ± 10.9 | 352.2 ± 13.4 | 368.8 ± 8.8 | 366.5 ± 3.3 | 349.3 ± 3.7 | 348.3 ± 8.6 |
| | 植草 Ryegrass | 453.7 ± 0.67 | 407.5 ± 47.9 | 371.2 ± 26.2 | 365.0 ± 8.4 | 342.1 ± 7.1 | 344.7 ± 3.7 | 342.7 ± 2.9 | 335.1 ± 13.5 | 329.7 ± 4.8 |
| 5.0 | 未植草 No ryegrass | 4580.4 ± 6.1 | 4193.8 ± 21.8 | 4156.8 ± 44.2 | 4064.0 ± 53.5 | 3984.1 ± 27.3 | 4018.9 ± 44.5 | 3877.8 ± 85.3 | 3827.6 ± 82.3 | 3806.2 ± 61.0 |
| | 植草 Ryegrass | 4580.4 ± 6.1 | 4257.6 ± 60.6 | 4196.4 ± 233.8 | 4060.8 ± 163.8 | 4011.9 ± 93.5 | 3814.1 ± 29.8 | 3838.9 ± 5.5 | 3627.9 ± 18.1 | 3638.2 ± 52.5 |

1) 平均值 \pm 标准差 Mean \pm SD

后慢的规律, 转折点在 16 d。这与前人的研究结果是一致的, 据 Agawar 等报道^[3], 在印度 Delhi 地区, 夏季雨季和冬季处理的大田实验中, 试验初期 DDT 消失很快。刘振声和林海波的研究也表明, DDT 在试验的最初阶段消失速率很大^[4]。同时由于处于温室条件下, 盆栽的盆钵容积较小, 土壤温度上升快, 因此在其他条件相同的情况下温室盆栽土温要比大田土温高。土温高会加速农药的挥发, Cohen 证实

温度每升高 10 °C, 农药挥发性将增大 4 倍^[5]。此外, 在 0 °C ~ 35 °C 温度范围内, 增高温度能促进土壤中微生物的活动。本研究选用双室降解模型^[2] $C = Ae^{-\alpha t} + Be^{-\beta t}$ (α, β 表示前后期降解常数, 当 $t = 0$ 时, $A + B = C_0$, A, B, α, β 可根据试验数据用残差法和最小二乘法计算), 计算结果如表 2。试验中某些采样点上出现了一些非规律波动, 这可能与不同时间取样测定之间造成的系统误差有关。

表 2 总 DDT 在土壤中的双室降解模型

Table 2 Modeling of degradation of DDTs in the experimented soil

| 加入 DDT 数量 Concentration (mg kg ⁻¹) | | $C = Ae^{-\alpha t} + Be^{-\beta t}$ | R | |
|---|-----------------|--|---------|---------|
| | | | r_1 | r_2 |
| 0.5 | 未植草 No ryegrass | $C = 77.48e^{-0.82t} + 375.95e^{-0.001t}$ | 0.999** | 0.972* |
| | 植草 Ryegrass | $C = 87e^{-0.46t} + 349.47e^{-0.007t}$ | 0.963** | 0.989** |
| 5.0 | 未植草 No ryegrass | $C = 423.27e^{-0.556t} + 4026.2e^{-0.0008t}$ | 0.951** | 0.910* |
| | 植草 Ryegrass | $C = 485.41e^{-0.181t} + 3901.3e^{-0.0009t}$ | 0.982** | 0.916* |

* 为 0.05 水平上显著 Significant at 0.05 level; ** 为 0.01 水平上显著 Significant at 0.01 level

2.2 土壤中 p, p'-DDT 及其主要降解产物 DDE 含量的变化

2.2.1 土壤中 p, p'-DDT 的动态变化

p, p'-DDT 是添加原药中的主要成分, 也是试验周期内土壤中的主要残留物, 试验结果见表 3。其降解趋势依然适用于双室降解模型, 计算结果见表 4。在未添加农药的空白土壤中 p, p'-DDT 含量与其总量的规律是一致的, 前 4 d 有下降的趋势, 而后期则变化不大。在添加农药的土壤中, 虽然 p, p'-DDT 某些采样点的含量结果有些波动, 但是无论何种处理, 其整体降解的趋势还是比较明显的, 呈现前期较快后期较为缓慢的规律; 植草 16 d 后, 不管何种浓度处理, 植草土壤中 p, p'-DDT 含量均比未植草土壤要低。经

统计检验, 植草土壤与未植草土壤的 p, p'-DDT 含量在 16、32、64、80 d 均达到显著差异 ($p < 0.05$), 这可能与植物释放到根际的酶和有机分泌物能有效地促进农药降解有关^[6,7]。然而, 在本试验中, 通过草吸收的 DDT 量是很微小的, 仅占原施药量的 0.07% ~ 0.09% 左右。那么植草土壤和不植草土壤之间, p, p'-DDT 含量差异的原因, 可能主要与植物根际释放的酶及有机分泌物有利于农药降解有关。有报道指出, 植物中的脱卤酶和漆酶, 可降解有机氯农药^[8]; 丁克强等的研究表明^[9], 有植物生长的土壤中酶活性明显高于无植物生长的; 此外, 朱雪梅的研究表明^[10], 栽种植物后的土壤 pH 值上升, 而土壤 pH 值较高时农药的消失速度较 pH 值低时要快。

表 3 土壤中 p, p'-DDT 的残留¹⁾

Table 3 Residues of p, p'-DDT in the experimented soil ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

| 加入 DDT 数量 Concentration (mg kg ⁻¹) | | 采样间隔天数 Sampling times | | | | | | | | |
|---|-------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 0 d | 1 d | 2 d | 4 d | 8 d | 16 d | 32 d | 64 d | 80 d |
| CK | 未植草 | 14.8 | 13.3 | 9.1 | 5.2 | 5.4 | 5.7 | 6.0 | 6.0 | 6.3 |
| | No ryegrass | ±1.7 | ±0.4 | ±0.4 | ±0.2 | ±0.32 | ±0.5 | ±0.3 | ±0.5 | ±0.32 |
| | 植草 | 14.8 | 13.3 | 9.1 | 5.2 | 5.5 | 5.5 | 5.6 | 5.5 | 5.5 |
| | Ryegrass | ±1.7 | ±0.4 | ±0.4 | ±0.2 | ±0.4 | ±0.7 | ±1.4 | ±1.4 | ±0.5 |
| 0.5 | 未植草 | 292.4 | 255.9 | 224.5 | 217.1 | 196.9 | 212.6 | 191.5 | 172.3 | 156.9 |
| | No ryegrass | ±0.85 | ±38.2 | ±1.6 | ±7.2 | ±7.3 | ±4.7 | ±3.0 | ±6.2 | ±10.0 |
| | 植草 | 292.4 | 264.6 | 232.6 | 211.1 | 189.7 | 191.5 | 180.6 | 154.1 | 137.8 |
| | Ryegrass | ±0.85 | ±30.9 | ±15.4 | ±8.2 | ±7.5 | ±4.0 | ±3.6 | ±6.2 | ±9.8 |
| 5.0 | 未植草 | 2 920.5 | 2 719.7 | 2 664.0 | 2 615.5 | 2 425.3 | 2 457.4 | 2 395.0 | 2 339.9 | 2 286.3 |
| | No ryegrass | ±4.8 | ±16.6 | ±48.2 | ±26.8 | ±43.7 | ±28.9 | ±35.7 | ±11.3 | ±8.1 |
| | 植草 | 2 920.5 | 2 750.3 | 2 676.3 | 2 625.7 | 2 410.2 | 2 368.9 | 2 327.5 | 2 094.8 | 2 008.3 |
| | Ryegrass | ±4.8 | ±29.2 | ±58.1 | ±68.4 | ±51.6 | ±31.3 | ±9.6 | ±14.8 | ±21.9 |

1) 平均值 ± 标准差 Mean ± SD

表 4 p, p' -DDT 在土壤中的双室降解模型
Table 4 Modeling of degradation p, p' -DDT in the experimented soil

| 加入 DDT 数量 Concentration (mg kg^{-1}) | | $C = Ae^{-\alpha t} + Be^{-\beta t}$ | R | |
|--|-----------------|---|---------|---------|
| | | | r_1 | r_2 |
| 0.5 | 未植草 No ryegrass | $C = 66.69e^{-0.761t} + 225.63e^{-0.0045t}$ | 0.999** | 0.991** |
| | 植草 Ryegrass | $C = 96.54e^{-0.731t} + 210.31e^{-0.0051t}$ | 0.926** | 0.995** |
| 5.0 | 未植草 No ryegrass | $C = 353.54e^{-0.277t} + 2491e^{-0.001t}$ | 0.956** | 0.910* |
| | 植草 Ryegrass | $C = 360.68e^{-0.243t} + 2501e^{-0.0027t}$ | 0.989** | 0.988** |

* 为 0.05 水平上显著 Significant at 0.05 level; ** 为 0.01 水平上显著 Significant at 0.01 level

2.2.2 土壤中 DDE 含量变化 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 都是 DDT 的代谢产物。通常认为, 在厌氧条件下 DDT 可被土壤微生物降解转化为 DDD, 而在好氧条件下转化为 DDE^[1]。本试验中(见图 1), 未添加农药的空白

中(CK), DDE 含量变化较为平缓, 在添加农药的土壤中, DDE 无论在何种处理下前 16 d 变化均不大, 而在 16 d 后随着时间的增加有显著上升的趋势; 后期植草土壤中 DDE 含量均比未植草土壤略高, 但检验没有显著差异。

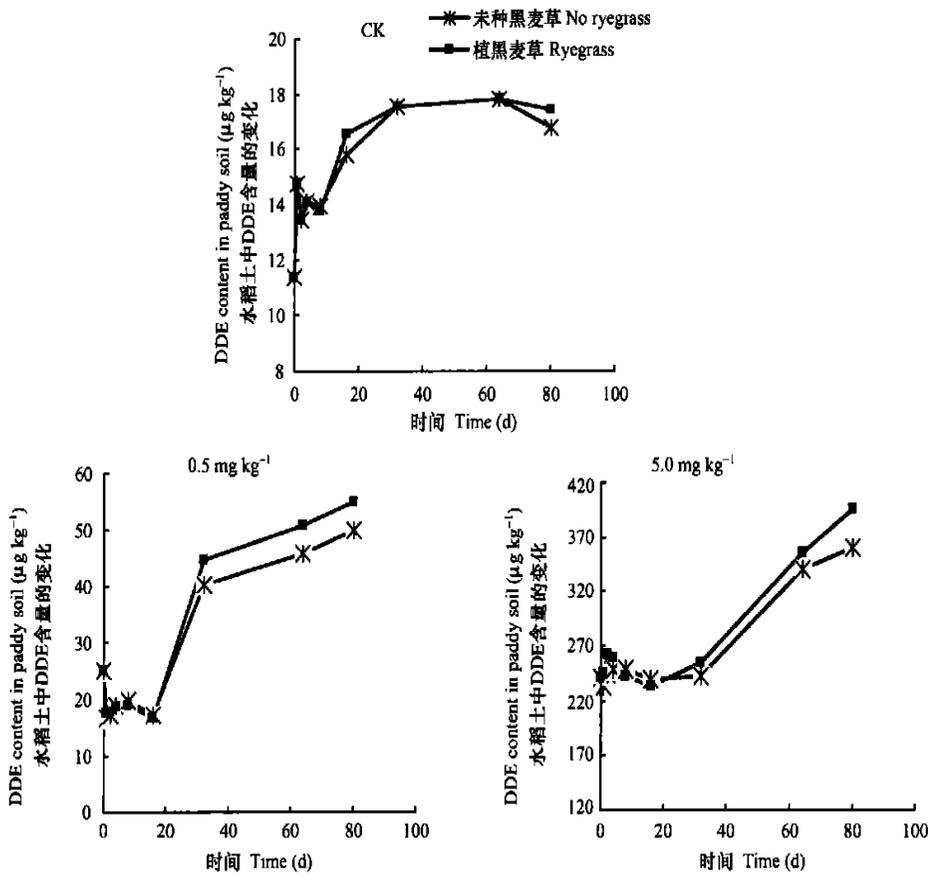


图 1 土壤中 DDE 含量的变化

Fig. 1 Residue of DDE in the experimented soil

参考文献

[1] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 苏南农田土壤有机氯农药残留现状. 土壤学报, 2004, 41(3): 414~419. An Q, Dong Y H, Wang H, et al. Organochlorine pesticide residues in cultivated soils, in the south of Jiangsu, China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004,

41(3): 414~419

[2] 张大弟, 张晓红编著. 农药污染与防治. 北京: 化学工业出版社, 2001. 54~55. Zhang D D, Zhang X H. eds. Pollution by Pesticides and Preventing (In Chinese). Beijing: Chemistry Technical Press, 2001. 54~55

[3] Agarwar H C, Pillal M K K. Persistence and binding of DDT and

- gamma HCH in a sandy loam soil under field conditions in Delhi. *India Pesticide Science*, 1998, 22: 1~ 15
- [4] 刘振声, 林海波. DDT 在土壤和农业生态系统中的行为研究. *中山大学学报(自然科学版)*, 1994, 33(4): 96~ 101. Liu Z S, Lin H B. Residue and fate of DDT in subtropical soils (In Chinese). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 1994, 33(4): 96~ 101
- [5] Cohen S Z. Treatment and disposal of pesticide wastes. *In: Getzin L W. ed. Transport and Behavior of Chemicals in the Environment*. Washington, DC, American Chemical Society, 1984. 297~ 325
- [6] Anderson T A, Kruger E L, Coats J R. Biological degradation of pesticide wastes in the root zone of soils collected at an agrochemical dealership. *In: Anderson T A, Coats J R. eds. Bioremediation through Rhizosphere Technology*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994. 199~ 209
- [7] Drew M C. Root function, development, growth and microorganisms. *In: Nichol T D. ed. Rhizosphere Microbial Populations in Contaminated Soils*. New York: Academic Press, 1989. 35~ 57
- [8] 刘惠君, 刘维屏. 农药污染土壤的生物修复技术. *环境污染治理技术与设备*, 2001, 2(2): 74~ 80. Liu H J, Liu W P. The phytoremediation technique of pesticides contaminated soil (In Chinese). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2001, 2(2): 74~ 80
- [9] 丁克强, 骆永明, 刘世亮. 黑麦草对土壤中苯并比动态变化的影响. *土壤学报*, 2004, 41(3): 348~ 353. Ding K Q, Luo Y M, Liu S L. Dynamics in benzo[a] pyrene concentrations in soil as influenced by ryegrass plants (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 348~ 353
- [10] 朱雪梅, 陶澍, 林健枝. 根际土壤中 DDTs 的残留与转化. *环境化学*, 2004, 23(2): 157~ 162. Zhu X M, Tao S, Lin J Z. Variation of DDTs residues in wheat rhizosphere (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2004, 23(2): 157~ 162
- [11] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 48: 255~ 264

DYNAMIC CHANGES OF DDT AND ITS METABOLITES IN PADDY FIELDS SHIFTED TO GRASSLAND

Liang Panxia^{1, 2, 3} Dong Yuanhua^{1, 3†} An Qiong^{1, 3} Li Fusheng²

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

(2 College of Agriculture Sciences, Guangxi University, Nanning 530005, China)

(3 Joint Open Laboratory of Soil and the Environment, Institute of Soil Science and Hongkong Baptist University, Nanjing 210008, China)

Abstract A pot experiment was conducted with different DDT concentration, i. e. 0, 0.5, 5.0 mg kg⁻¹ respectively, to study residue dynamics of DDT and its main metabolites in paddy soils with and without ryegrass growing. The total growth period was 81 days. The results indicated that the residue of DDTs decreased steadily with the time and at a greater rate in the earlier stage. Compared to the soils without ryegrass growing, DDTs in the soils under ryegrass growing decreased by 27.26% and 20.50% respectively by the end of the experiment, for the 0.5 and 5.0 mg kg⁻¹ treatments, and significant differences in p, p'-DDT residue were observed on the 16th, 32th, 64th and 81th day. It could be contributed to the release of enzyme and other organic secretions from plant root systems, which could effectively stimulate degradation of DDT. Additionally, DDE increased gradually along with the time.

Key words DDT; Ryegrass; Soil; Residue