

# 水稻对土壤中 DDT 及其系列降解物的吸收<sup>\*</sup>

安 琼 董元华 王 辉 魏 峰

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘 要** 在温室条件下, 盆栽种植水稻 (*Oryza sativa*, 淹水土壤), 设老化态 DDT 残留和新施入 DDT 两种处理, 生长期 126 d。研究结果显示: 老化残留 DDT 在土壤中降解十分缓慢, 而新施入 DDT 在土壤中降解相当迅速, GCMS 鉴定结果表明, 降解物除 DDD 外, 还有 DDMS 和 DDMU。尽管土壤中老化残留的降解受到明显抑制, 但水稻根系仍可吸收利用并向地上组织传输, 因此不可低估老化残留的生物有效性。在新施入 DDT 的处理中, 水稻根系对 DDD 的吸收量高达  $900 \text{ ng g}^{-1}$ , 不过, 根系向地上部组织传输 DDX 的能力极为有限。值得注意的是: 水稻根系对土壤中 DDMS 和 DDMU 吸收的生物富集因子为 DDD 或 DDE 的 3 倍, 表明 DDMU 和 DDMS 具有较母体化合物更为突出的作物可吸收利用性。DDX 各组分从水稻根系向地上组织传输时, 其分布状况发生了明显的变化, 引起这种变化的主要原因是作物在吸收和传输 DDX 时具有一定的选择性, 或者 DDX 在这种吸收和传输过程中发生了进一步的降解。

**关键词** DDT 及其降解物 (DDX); 老化残留; 新施用残留物; 水稻; 作物吸收

中图分类号 X53 文献标识码 A

$p, p'$ -DDT (1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis-(*p*-chlorophenyl) ethane) 具有高滞留性、广谱毒性、亲脂性和半挥发性等特点, 是最典型的持久性有机污染物 (POPs)。尽管农田使用 DDT 已禁用 20 余年, 但在中国大部分农田土壤中仍可检出相当量的 DDT 残留<sup>[1-4]</sup>; 即便在一些发达国家, DDT 污染仍是一个严重的问题<sup>[5]</sup>。

长江三角洲是中国经济最为发达的地区之一<sup>[6]</sup>, 水稻是该地区种植面积最大的农作物。Alexander<sup>[7]</sup>和 Kiflm 等<sup>[8]</sup>的研究结果表明污染物进入土壤后, 随进入土壤的时间延长, 逐步与土壤组分相互作用 (吸附或结合) 形成所谓的老化残留 (Aged residues), 老化残留物的形成可降低污染物生物有效性。本文所关注的焦点是: 水稻对新施入 (Current-applied, 下简称 CR) 土壤的 DDT 及其降解

物 DDD、DDE、DDMS、DDMU (下统称为 DDX) 和老化残留 (Aged residue, 下简称 AR) DDX 的吸收利用情况是否存在差异? 作物根系所吸收的 DDX 向可食部位的转移趋势如何? 因此, 本研究在温室栽培条件下, 研究了水稻 (*Oryza sativa*) 对土壤中两种形态 DDX 的吸收以及 DDX 在作物不同部位的分布状况, 并探讨污染物进入可食部位的可能性。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤于 2004 年 3 月取自于位于长江三角洲的中国科学院生态实验站水稻田, 采集根层土壤 (0~20 cm), 其理化常数及 DDX 残留量见表 1。土壤风干, 磨碎, 过 2 mm 筛, 混匀, 供盆栽试验用。

表 1 供试土壤理化性质及 DDX 残留量

Table 1 Physical and chemical properties of and DDX residues in tested soil

pH	OM ( $\text{g kg}^{-1}$ )	CEC ( $\text{mol kg}^{-1}$ )	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	$p, p'$ -DDE ( $\text{ng g}^{-1}$ )	$p, p'$ -DDD ( $\text{ng g}^{-1}$ )	$p, p'$ -DDT ( $\text{ng g}^{-1}$ )
6.39	21.73	16.43	15.06	0.596	11.4	3.5	14.8

\* 国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410805) 资助

作者简介: 安 琼 (1955~), 女, 副研究员, 主要研究方向为土壤环境科学。E-mail: qan@issas.ac.cn

收稿日期: 2007-01-25 收到修改稿日期: 2007-04-11

## 1.2 温室盆栽试验

供试水稻 (*Oryza sativa*) 种子购于江苏省农业科学院。设 2 种土壤处理: (1) AR 处理: 系 DDT 禁用前农田使用 DDT 的残留物, 在土壤中老化时间超过 20 a; (2) CR 处理: 现施入工业  $p, p'$ -DDT, 每种处理设 4 个重复。准确称取适量工业纯 DDT (其中 DDE、DDD 和 DDT 含量分别为 5%、5% 和 75%) 溶于丙酮为 DDT 母液。称取 2.5 ( $\pm 0.05$ ) kg 供试土样置于陶瓷盆钵中, 加入适量化肥, 混匀, 使土壤中 N、 $P_2O_5$  和 K 的添加量均为  $1\text{ g kg}^{-1}$ , 放置过夜。取其中约 500 g 土壤, 均匀洒入 50 ml DDT 母液, 拌匀, 再混入剩余 2 kg 土壤, 充分混匀即得 CR 处理; AR 处理只加入 50 ml 丙酮, 其余过程同上。放置 48 h 使丙酮挥发, DDT 进一步分布均匀。灌入适量水以维持水层超过土表 2~3 cm, 土壤淹水 24 h 后, 移栽已育苗 3 周的秧苗; AR 处理土壤 DDX 残留量如表 1 所示, CR 处理土壤中 DDE、DDD 和 DDT 残留量分别为 235.1、405.5 和  $3\,780\text{ ng g}^{-1}$ 。试验期间保持土壤水份条件稳定, 除杂草, 不使用农药。

试验期为 2004 年 5 月底至 10 月中旬, 计 126 d。在试验结束前 1 周不再浇水, 使土壤渐干, 以便取样。试验结束后, 先采集地上部植株样品, 再取出盆钵中土柱, 敲散, 尽量完全地取出植株根系, 以自来水冲净根部附着的土粒, 晾干。取根系样品后, 将所有土壤混匀, 采集土样。土样避光风干, 研碎, 过 60 目筛, 待测定 DDX。作物样品分稻谷、根和茎叶, 各种样品分别装入纸袋中  $< 60^\circ\text{C}$  烘干。烘干的稻谷破壳后, 再分为糠和糙米。植株样品以不锈钢碾槽研成粉状, 待测定 DDX。

## 1.3 植株样品的提取与净化

准确称取粉状植株样 0.100~0.500 g 置入具塞试管中, 加入正己烷 5 ml 超声提取 30 min, 离心 ( $3\,500\text{ r min}^{-1}$ ) 分层, 吸出上清液, 样品重复提取 5 ml  $\times 3$  分出提取液, 合并, 提取液 K-D 浓缩至约 1 ml 过 Florisil 柱净化。玻璃层析柱 (底部配有沙芯和活塞,  $0.8\text{ mm} \times 25\text{ cm}$ ), 以 20 ml 正己烷湿法装柱, 依次置入 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3 g 弗罗里硅土和 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 提取液上柱后, 以 50 ml 正己烷 丙酮混合液 (96:4 体积比) 洗脱, 洗脱液旋转浓缩至 1 ml 待气相色谱测定。

以 AR 处理土壤中生长的水稻茎叶 0.200 g 及糙米 0.100 g 添加 DDX 标液, 添加浓度分别为  $10\text{ ng g}^{-1}$  和  $100\text{ ng g}^{-1}$ , 各处理均重复 3 次, 按上述方

法提取净化, 获得 DDX 的回收率范围为 87%~131%。水稻根、茎叶和糠均以水稻茎叶添加所得回收率计量。

## 1.4 土样的提取与净化

本研究所用的土样提取净化方法、质量控制与保证措施见相关资料<sup>[1,2]</sup>。简述如下: 准确称取约 10.0 g 土样, 置入滤纸筒再放入索氏提取器中, 用体积比为 1:1 的石油醚 丙酮溶液 60 ml 浸泡过夜,  $65^\circ\text{C}$  水浴回流提取 6 h, 提取液经 6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液水洗、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) 酸化除去杂质, 再多次水洗直至 pH 约 6.5 过无水硫酸钠柱干燥, 定容至 25 ml 待测定。以 AR 土壤 10.0 g 添加 DDX 标液, 添加浓度分别为  $10\text{ ng g}^{-1}$  和  $500\text{ ng g}^{-1}$ , 各处理均重复 3 次, 按上述方法提取净化获得 DDX 的回收率范围为 88%~105%。

## 1.5 试剂与仪器工作条件

本研究所用试剂: 正己烷 (HPLC, Tedia, USA), Florisil (农残级, 120~200 目, Sigma USA) 置于马福炉  $650^\circ\text{C}$  烘 4 h 冷至常温, 加入 5% 超纯水脱活, 摇匀, 平衡 24 h 后可用。DDT 及其代谢物标准物: DDMU 购于 SigmaA lrich, DDE, DDD 和 DDT 购于中国标准研究所, 将所有标准物以正己烷溶解配成混标溶液后, 再逐步稀释至各组分浓度范围为  $0.5\text{--}200\text{ ng mL}^{-1}$ , 用于制作工作曲线。困难以获得 DDMU 标准物, 按 GC/MS 测定中所得相对保留时间在 GC-ECD 上定性, 并借鉴 Schwarzbauer<sup>[9]</sup> 的方法, 参照 DDD 进行定量。

色谱分析条件: Agilent 6890N 气相色谱仪, 配微池电子俘获检测器 (GC- $\mu$ ECD), 7683 自动进样系统、色谱工作站。毛细管柱 HP-5  $0.25\text{ }\mu\text{m} \times 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$ 。载气  $\text{He}$  流速  $1\text{ mL min}^{-1}$ , 辅助气高纯氮, 流速  $60\text{ mL min}^{-1}$ ; 进样口温度  $210^\circ\text{C}$ , 检测器温度  $320^\circ\text{C}$ , 不分流进样, 柱温  $110^\circ\text{C}$ , 保持 2 min, 以  $12^\circ\text{C min}^{-1}$  的速度程序升温至  $275^\circ\text{C}$ , 保持 5 min, 峰高外标法定量。气相色谱仪在样品测试前, 需进行必要的校准、核对和条件化, 并且进标样 5~7 次, 直至  $\text{RSD} < 5\%$  后, 始进行样品测试, 以确保色谱仪的准确性。

GC/MS 分析条件: Varian 瓦里安 Saturn 2200 离子阱质谱仪, 配有 CP-3800 气相色谱仪, 毛细管色谱柱 CP-Sil 8 low bleed/ms  $0.25\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ mm} \times 30\text{ m}$ , 色谱条件: 载气  $\text{He}$   $1\text{ mL min}^{-1}$ , 进样口  $240^\circ\text{C}$ , 进样量 2  $\mu\text{L}$  不分流进样; 柱温  $110^\circ\text{C}$ , 保持 2 min, 以  $12^\circ\text{C min}^{-1}$  的速度升温至  $265^\circ\text{C}$ , 保

持 12 min, 离子化模式为  $EI^+$ , 离子化能量 70 eV, 传输线温 240°C, 离子阱温 240°C, 柱温 110°C, 保持 3 min, 以  $12^\circ C \text{ min}^{-1}$  的速度升温至 265°C, 保持 15 min, 扫描质量数范围 80~500 扫描时间 0.1 s

## 2 结果

### 2.1 土壤中 DDT 及其主要降解物残留分布状况

GC MS 鉴定结果表明, 淹水土壤中 DDT<sup>(1)</sup> 降解物除 DDE [1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)-ethenyl]-benzene] 和 DDD [1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)-ethyl]-benzene] 外, 还检出 DDMU [1-chloro-2,2-bis-(*p*-chlorophenyl) ethane], DBP [*p*, *p'*-Dichlorobenzophenone] 和 DDMS [1-chloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)-ethane], 由于定量方法所使用的 ECD 检测器对 DBP 响应不敏感, 所以本文不涉及 DBP。

试验结束时, 两种处理土壤中 DDT 及其主要降解物 DDD、DDE、DDMS 和 DDMU 残留状况情况如图 1 所示。CR 处理土壤中的 DDE 和 DDD 部分来自 DDT 工业品中的杂质, 另一部分由 DDT 的降解形成。126 d 后, AR 处理土壤中, DDE 从起始的  $11.4 \text{ ng g}^{-1}$  降解至  $6.3 \text{ ng g}^{-1}$ , DDT 也从  $14.8 \text{ ng g}^{-1}$  缓慢降解至约  $10 \text{ ng g}^{-1}$ , 主要降解产物为 DDD, DDD 在 DDX 残留总量所占份额为 54.8% (图 1)。对试验前后 AR 土壤中 DDX 总量的质量平衡计算结果表明: 试验后土壤中 DDX 总量略高于试验前。其原因是: (1) AR 土壤中 DDT 及其降解物含量较低, 因此测定误差较高; (2) 大气降尘带入土壤微量 DDX, 由于 CR 处理土壤中 DDX 总量相对较高, 所以大气降尘对 CR 处理的影响并未显示出, 但对残留量相当低的 AR 处理, 大气降尘的影响就显得非常突出。CR 处理土壤中, 在 84 d 内, DDT 从起始的  $3780 \text{ ng g}^{-1}$  迅速降解至  $79.2 \text{ ng g}^{-1}$ , DDE 残留量也从起始的  $235.1 \text{ ng g}^{-1}$  下降至  $37.7 \text{ ng g}^{-1}$ , DDT 所形成的主要降解物 DDD 的检出量为  $1315 \text{ ng g}^{-1}$ , 其次为 DDMS ( $85.6 \text{ ng g}^{-1}$ ), DDD 在 DDX 残留总量所占份额为 85.5% (图 1)。

### 2.2 水稻植株组织对两种形态 DDX 残留吸收

水稻植株的检测结果表明: 除糠中未检出 DDMS 外, 各组织样品均检出不同浓度的 DDX (图 2)。由于 CR 处理土壤中 DDX 残留量远高于 AR 处

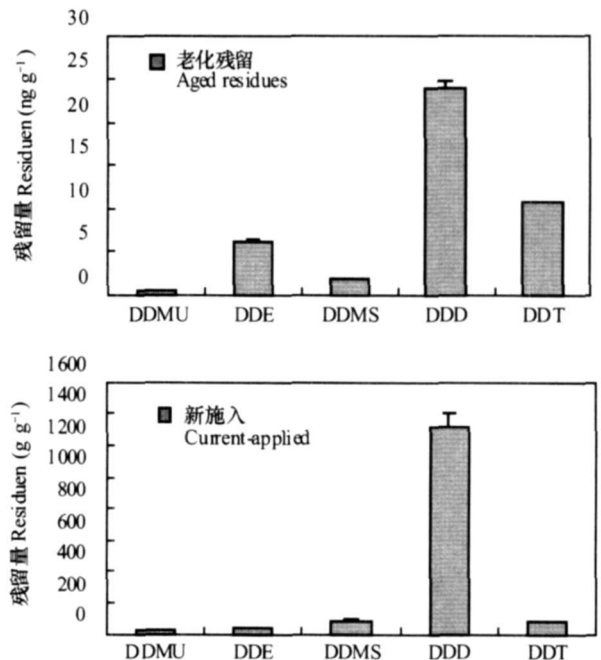


图 1 不同处理土壤中 DDX 的残留状况

Fig. 1 Concentrations of DDX in soils in treatments AR and CR

理中的相应值, 所以根系中 DDD 的检出量高出 AR 两个数量级以上, 尽管如此, 两种处理糙米中 DDX 检出量相近, 均约为  $10 \text{ ng g}^{-1}$ 。糙米中主要残留组分为 DDT 和 DDD, CR 糙米中仅 DDD 明显高于 AR。此结果与 Babu 等 2003 年介绍的印度某水稻产区稻米中 DDX 残留量相近<sup>[10]</sup>, 低于 WHO/FAO 规定的 DDT 最大残留允许值 ( $100 \text{ ng g}^{-1}$ )。因此, 种植水稻的情况下, 即使土壤中 DDX 含有较高残留量时, 稻米仍可维持较好的安全性。可见: (1) 尽管许多研究报告均提出: 有毒化学品的生物有效性随其在土壤中残留的时间延长而降低<sup>[11,12]</sup>, 但本研究结果可以说明土壤中 DDX 老化残留存在明显的生物可利用性, 不可因为其残留量低, 或进入土壤的时间长而忽视了其对农产品品质的影响; (2) 水稻种植条件能有效地抵抗土壤中 DDX 向植株尤其是可食部的传输, 减少农产品污染的风险性。除糙米外, CR 处理水稻其他组织包括茎叶、根系和糠中大部分 DDX 组分的残留量明显高于 AR 处理所得相应值, 其中以 DDD 最为突出 (图 2)。研究结果表明: 不同组织中 DDX 检出量依次为根 > 茎叶 > 糠 > 糙米。根系中又以 DDD 的检出量最高 [ $907.1 (\pm 81.6) \text{ ng g}^{-1}$ ], 其次为 DDMS [ $150.5 (\pm 9.8 \text{ ng g}^{-1})$ ] (图 2)。

(1) 本文所涉及的 DDT 及其系列降解物均为对位异构体, 因本文未讨论 *o*, *p'*-异构体, 为描述简洁, 文中均未前缀 *p*, *p'*-

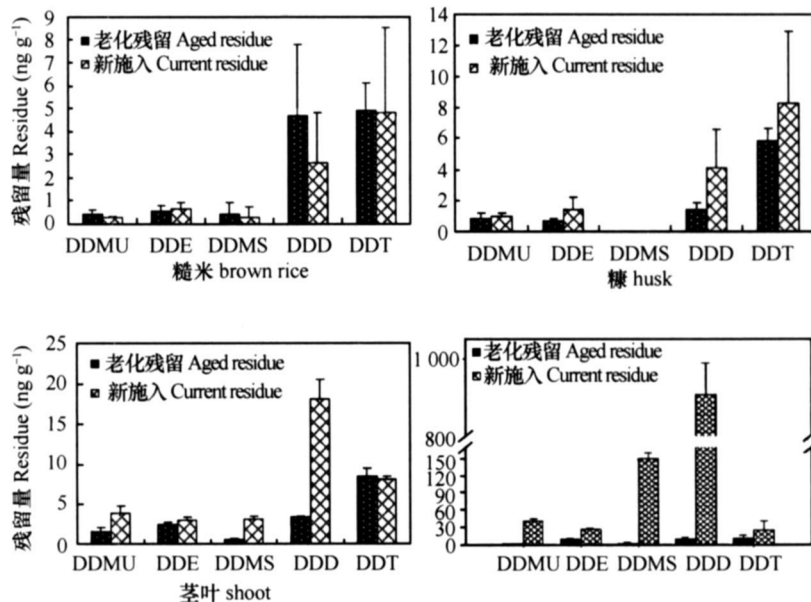


图 2 水稻不同组织中 DDX 检出量的比较

Fig 2 Concentrations of DDX in paddy rice tissues

### 2.3 不同形态 DDX 在土壤和作物中的分布

土壤中 DDX 各组分残留量与分布状况直接影响水稻根系中 DDX 的检出量和分布状况。试验结束时, 老化残留 DDX 与新施入的 DDX 在土壤中分布状况明显不同 (图 3), 而植株地上组织中 DDX 的分布与土壤状况并不吻合, 尤其是糙米中 DDX 与土壤中 DDX 残留分布并不相关 (图 3)。

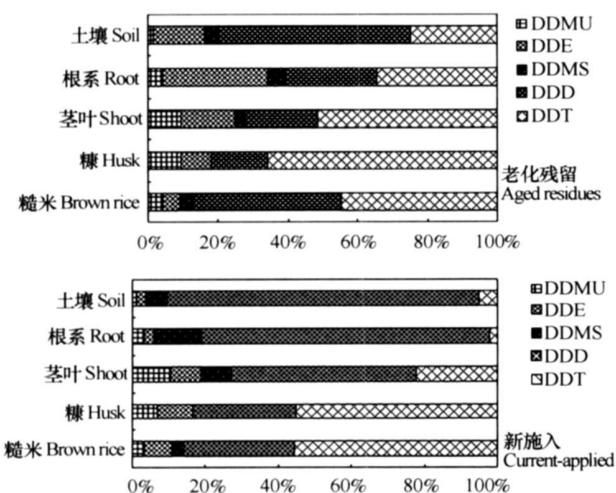


图 3 DDX 在土壤和水稻植株组织中的分布状况

Fig 3 Distribution of DDX in soil and paddy rice tissues

AR 处理土壤中各组分 DDX 残留量分布较为均衡, 相应作物组织中, 特别是根和茎叶中各组分残

留量差异较小。在 DDX 从土壤  $\rightarrow$  根系  $\rightarrow$  茎叶  $\rightarrow$  糠传输中, DDT 和 DDMU 占有率增加, DDD 降低, 而稻米并未遵循这个规律。但在 CR 处理中, 土壤中残留量最高的是 DDD, 水稻所吸收的 DDX 主要成分是 DDD, 根系和茎叶中 DDD 残留量分别占相应作物组织中 DDX 残留总量的 79.0% 和 50.4%。随 DDX 从根  $\rightarrow$  茎叶  $\rightarrow$  糠和糙米的传输, 作物组织中 DDX 各组分的百分占有率远远偏离了土壤中的相应值。土壤中分布较低的 DDT 传输到稻米后, 其百分占有率明显增加; 土壤中分布较高的 DDD 传输到稻米后, 其百分占有率明显降低。最终, 糙米中 DDX 各组分的分布状况趋于均衡, 与 AR 处理所得结果相近。

### 3 讨论

迄今为止, 人们对土壤中 DDT 的降解物关注较多集中在 DDE 和 DDD 上, 仅有较少研究介绍了 DDE 和 DDD 的进一步降解物 DDMU 和 DDMS<sup>[9 13 14]</sup>。土壤中检出 DDMU 和 DDMS 的事实说明我们可能忽视了土壤环境中 DDT 的某些相关物, 因此有可能低估了土壤中有有机氯农药的现状。DDT 施入淹水土壤后可迅速降解, 其主要降解物为一次脱氯产物 DDD 和二次脱氯产物 DDMS, 同时, DDE 也可还原性脱氯降解成 DDMU。质量平衡计

算结果还证明 DDMU 和 DDM S 发生了进一步降解。老化 DDT 残留物的降解速率极为缓慢, 其原因是 DDT 进入土壤并经过漫长的时间后, 与土壤活性组分 (如有机质或有机-无机复合体) 结合, 能有效地抵抗降解。

许多研究者对作物从土壤中摄取污染物的机理进行了探讨<sup>[15, 16]</sup>, 有人提出根部木质部的转移作用<sup>[17, 18]</sup>, 而 Simonich 等还提出土壤中污染物挥发后被作物叶面所吸收<sup>[19]</sup>。本研究发现水稻根系中所检出的 DDX 远高于地上其他组织, 即使在低浓度 AR 处理中也是如此, 证明水稻根系对土壤中 DDX 的摄取应是 DDX 进入作物最重要的途径。根际分泌物在作物对土壤中 DDX 的吸收过程中起了重要的促进作用, 其中一些低分子有机酸能螯合土壤中 Fe、Zn、Cu、Mn 等无机微量元素, 使土壤结构破坏, 释放出原本固定在土壤中的 DDX, 使之生物有效性增加, White 等认为根际分泌物如低分子二元、三元羧酸能显著提高一些作物对 POPs 的利用性<sup>[15]</sup>; 其次, 根际分泌物可增加疏水性污染物在土壤溶液中的水溶性, 有利于污染物随质流进入根系。

作物对土壤中化学品的吸收过程包括两步: 首先, 化学品经土壤进入根系, 而后, 化学品由根系传输至地上组织<sup>[20]</sup>。被作物根部吸收后, 部分脂溶性 DDX 穿过根的木质部细胞膜 (Permeate plasmamembranes), 进入细胞之中而被固定, 少量可经导管运送至地上组织中<sup>[21]</sup>。本研究结果表明, 水稻根系所吸收 DDX 大部分仍储藏在根部, 向地上其他组织传输的能力极为有限。DDX 从根部向地上部位的转移直接关系到食品安全问题, 是我们关注的焦点。从研究结果 (图 2) 可以看出: CR 处理中, 水稻根系中 DDX 检出量明显高于 AR 处理所得相应值, 这是因为 CR 处理土壤中含有更多根系可直接吸收利用的 DDX, 而 CR 茎叶中 DDX 的检出量大幅度降低 (仅为根系的 3%), 实际上, 两种处理茎叶中 DDT 检出量十分相近 (图 2), CR 茎叶中 DDT 的降解物尤其是 DDD 的检出量较高。尽管如此, 水稻根系所吸收的 DDX 仅有极少部分可向地上组织传输, 根部高浓度的 DDX 并不代表地上组织的情况。进入茎叶的 DDX, 大部分被固定在其中, 极少部分可通过维管束 (Vascular bundle) 向糠和糙米传输。正是由于 DDX 被固定的机制, 减少了 DDX 经稻米进入食物链的风险。按 (作物组织中 DDX) / (土壤中 DDX) 的方式计算出作物对 DDX 各组分的富集因子, 水稻根系对 DDMU 和 DDM S 富集因子 (Root

concentration factor; RCFs) 分别为 1.930 和 1.759, 是水稻根系对 DDD 和 DDE 富集因子的 3 倍 (RCFs 分别为 0.690 和 0.680), 说明 DDMU 和 DDM S 较其母体化合物具有更为突出的作物可吸收利用性, 因此, 在 DDT 被禁用后, 应给予其降解物对农产品污染风险性必要的关注。

引起作物组织中 DDX 各组分分布发生变化的原因可能主要有两方面: (1) 作物根系吸收的有机污染物在向地上组织传递时具有一定的选择性, 某些组分易在植株内迁移, 另一些组分则易被固定在植株某个组织中。通常, 人们根据疏水性有机物的正辛醇-水分配系数 ( $K_{ow}$ , octanol/water partition coefficient) 来判断其被作物吸收或在作物内迁移的趋势<sup>[17, 22]</sup>,  $K_{ow}$  值较小的有机物具有较高的迁移性, 根据 DDT、DDE、DDD 和 DDMU 的  $K_{ow}$  值 (分别为 6.91、6.51、6.02 和 5.50), 可判断 DDMU 较其母体组分更易在植株体内发生迁移; (2) 进入根系的 DDX 在植株体内迁移时发生了进一步的降解, 现有研究已证明了作物具有降解 DDT 类污染物的能力<sup>[23, 24]</sup>。正是由于 DDX 从根系向地上组织迁移时, 被固定到植物组织中, 同时 DDX 各组分具有不同的移动性, 所以糙米中 DDX 分布与土壤和根系中的状况不一致, 这种不吻合的情况在 CR 处理中更为突出。

## 4 结 论

1) 尽管老化残留 DDT 在土壤中的降解缓慢, 但水稻根系仍可吸收利用 DDT 老化残留及其降解物, 并传输到糙米中, 必须对老化残留的生物有效性给予必要的关注。

2) 新施入土壤中的 DDT 几乎全部降解, 所形成的主要降解物为 DDD。水稻根系吸收最多的组是 DDD 及其脱氯降解物 DDM S。DDX 进入水稻根系后, 绝大部分储存于其中, 向地上组织的传输是极为有限的, 根部高浓度的残留物并不代表地上组织的情况。

3) 水稻根系对 DDMU 和 DDM S 的富集远远大于其母体化合物, 因此, 在 DDT 被禁用后, 应高度关注 DDT 降解物对农产品污染风险性。

## 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规律. 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 ] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中有氯农药残留及其分布特征. *环境科学学报*, 2005, 25(4): 470~ 474. An Q, Dong Y H, Wang H, *et al* Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soils in Nanjing area (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(4): 470 ~ 474
- [ 3 ] 安琼, 董元华, 葛成军, 等. 南京市小河流表层沉积物中有氯农药残留及其分布现状. *环境科学*, 2006, 27(4): 737~ 741. An Q, Dong Y H, Ge C J *et al* Residues and distribution character of organochlorine pesticides in Stream Sediments in Southwestern Suburb of Nanjing (In Chinese). *Environmental Science*, 2006, 27(4): 737~ 741
- [ 4 ] Tao S, Xu F L, Wang W J *et al* Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China. *Environ. Sci Technol*, 2005, 39, 2: 494~ 2 499
- [ 5 ] Binelli A, Provinia A. DDT is still a problem in developed countries. The heavy pollution of Lake Maggiore. *Chemosphere*, 2003, 52: 717~ 723
- [ 6 ] Dong Y H, Wang H, An Q *et al* Residues of organochlorinated pesticides in eggs of water birds from Tai Lake in China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2004, 26: 259~ 268
- [ 7 ] Alexander M. Aging, bioavailability and over estimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci Technol*, 2000, 34(20): 4 259~ 4 261
- [ 8 ] Kifm W G, Wandiga S O, Nganga P K, *et al* Variation of plant  $p, p'$ -DDT uptake with age and soil type and dependence of dissipation on temperature. *Environmental International*, 1999, 25(4): 479~ 487
- [ 9 ] Schwarzbauer J, Ricking M, Litke R. DDT-related compounds bound to the nonextractable particulate matter in sediments of the Teltow Canal, Germany. *Environ. Sci Technol*, 2003, 37: 488~ 495
- [ 10 ] Babu G S, Farooq M, Ray R S, *et al* DDT and HCH residues in basmati rice (*Oryza sativa*) cultivated in Dehradun (India). *Water, Air & Soil Pollution*, 2003, 144: 149~ 157
- [ 11 ] Bowmer K H. Atrazine persistence and toxicity in two irrigated soils of Australia. *Aus. J Soil Res*, 1991, 29: 339~ 350
- [ 12 ] Gevaio B, Sample K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: A review. *Environ. Pollut*, 2000, 108: 3~ 14
- [ 13 ] Juhász A L, Nádler R. Apparent degradation of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (*p*-chlorophenyl) ethane (DDT) by a *Cladosporium* sp. *Biotechnology Letters*, 1999, 21: 991~ 995
- [ 14 ] Quensen J P, Mueller S A, Jain M K, *et al* Dechlorination of DDE to DDMU in marine sediment microcosms. *Science*, 1998, 280: 722~ 724
- [ 15 ] White J C, Kottler B D. Citrate-mediated increase in the uptake of weathered  $p, p'$ -DDE residues by plants. *Environ. Toxicol Chem.*, 2002, 21: 550~ 556
- [ 16 ] White J C. Phytoremediation of weathered  $p, p'$ -DDE residues in soil. *Int. J. Phytoremed.*, 2000, 2: 133~ 144
- [ 17 ] Sibaldi F, Sacchi G A, Trevisan M, *et al* Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical classes. *Pestic. Sci.*, 1997, 50: 111~ 119
- [ 18 ] Trapp S. Modeling uptake into roots and subsequent translocation of neutral and ionisable organic compounds. *Pest Management Sci.*, 2000, 56: 767~ 778
- [ 19 ] Simonich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ. Sci Technol*, 1995, 29, 2: 905~ 2 914
- [ 20 ] Mattina M J, White J C, Eitzer B *et al* Cycling of weathered chlordane residues in the environment: Compositional and chiral profiles in contiguous soil, vegetation, and air compartments. *Environ. Toxicol Chem.*, 2002, 21 (2): 281~ 288
- [ 21 ] Gonzalez M, Miglioranza K S B, Aizpuru de M, *et al* Evaluation of conventionally and organically produced vegetables for high lipophilic organochlorine pesticide (OCP) residues. *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43: 261~ 269
- [ 22 ] Lunney A J, Zeeb B A, Reimer K J. Uptake of weathered DDT in vascular plants: Potential for phytoremediation. *Environ. Sci Technol*, 2004, 38, 6: 147~ 6 154
- [ 23 ] Gonzalez M, Miglioranza K S B, Aizpuru de M, *et al* Organochlorine pesticide residues in Leek (*Allium porum*) crops grown on untreated soils from an agricultural environment. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51(17): 5 024~ 5 029
- [ 24 ] Garrison A W, Nzengung V A, Avants J K, *et al* Phytodegradation of  $p, p'$ -DDT and the enantiomers of  $p, p'$ -DDT. *Environ. Sci Technol*, 2000, 34: 1 663~ 1 670

## UPTAKE OF AGED RESIDUAL AND CURRENT-APPLIED DDT AND ITS METABOLITES, DDD, DDM S AND DDMU BY PADDY RICE (*ORYZA SATIVA*)

An Qiong, Dong Yuanhua, Wang Hui, Wei Feng

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

**Abstract** Uptake of aged and current residual  $p, p'$ -DDT and its metabolites DDD, DDE, DDMU and DDMS (DDX for short) in soil by paddy rice (*Oryza sativa*) was researched with pot experiments in greenhouse. The total growth period of rice was 126 days. Results reveal that recently-applied DDT degraded much faster than aged DDT residues in paddy soil.

and its dominating metabolite formed was DDD. Subordinate metabolites DDM S and DDMU were identified by GC/MS. Paddy rice could absorb both forms the aged and current DDX residues from soil and transport them to aerial compartments, so that the bio-availability of lower-level aged DDX shouldn't be underestimate. Despite a high concentration of DDD ( $900 \text{ ng g}^{-1}$ ) absorbed by paddy roots in soil treated with DDT recently, the transmission of DDX from root to edible part of the plant was limited. Concentration of DDX in roots is not a good indicator of the status of DDX in brown rice. It was worthy noting that the root concentration factors (RCFs) for DDM S or DDMU were about 3 times as high as for DDD or DDE. The data illuminated more prominent bio-availability of DDM S and DDMU than their maternal compounds. Regardless of the contents and forms of DDX residues in soil, similar contents of DDX were observed in brown rice from different treatments. Distribution of DDX changed obviously with DDX transporting to edible part from root. The reasons are first, motilities of DDT and its metabolites from root to aerial are different, and second, farther degradation of DDX would occur in rice plant.

**Key words** DDT and metabolites (DDX); Aged residue; Current residue; Paddy; Uptake