

稻田土壤中六六六残留及其对稻米的污染

张水铭 马杏法 安琼 李勳光

(中国科学院南京土壤研究所)

有机氯农药六六六(BHC)在土壤中的持留性已有大量的研究^[3,5,7],并认为它在土壤中十分稳定,不易被降解,残留时间较长,可积累在土壤中,长期使用六六六会造成土壤污染,因此使得这种农药的生产和使用受到了限制。但在六十年代以后,很多报道都指出^[2,4-6],六六六在淹水土壤中可被土壤微生物快速降解,这一发现说明六六六在稻田土壤中的使用有可能不致造成土壤严重的污染。

目前六六六是我国主要农药之一,仍在稻田中使用,它的使用是否使土壤遭受污染,进而污染作物,仍然是争议的问题。本文拟通过调查正常使用六六六农药情况下稻田土壤中六六六的残留状况,研究六六六在土壤中的持留特性及其对稻米的影响。

一、材料与方 法

1. 稻田土壤中六六六残留的调查 研究样品均在当年施用六六六之前采集,采样地点为湘江流域,太湖地区和其他地区稻田的耕层土壤(0—15厘米)共350个,经风干,过60孔筛,测定土壤中六六六残留量。

2. 六六六在淹水土壤中持留性的试验 供试样品采自江苏省江宁县的水稻土(pH 6.3,有机质2.73%),土壤样品经风干后过20孔筛,分别称10克土于18×150毫米试管中,各加入1毫升含 α -BHC 15微克, β -BHC 60微克, γ -BHC 15微克和 δ -BHC 25微克的石油醚溶液,待石油醚完全挥发后将土样充分混匀,分别加10毫升蒸馏水,在35℃下淹水培养0,3,7,14,28和60天,分别测定六六六含量的变化。

3. 六六六对稻米的影响 调查六六六(含 γ -BHC 3%)用药量为0—11斤/亩的稻田25块,在收割前采用随机取样法采集稻谷和土壤样品,经气相色谱法测定各田块的糙米和土壤中六六六的含量,通过相关分析研究六六六对稻米污染的关系。

二、结果与讨论

(一) 稻田土壤中六六六的残留状况

调查区350个稻田土壤分析结果表明,土壤中六六六残留范围在0.021—1.96ppm之间,平均为0.307ppm。这些结果表明,尽管我国在稻田使用六六六农药已有多年历史,而且目前仍在继续使用,然而稻田土壤中的六六六残留量并不太高,多数样品(83.1%)都低于0.5ppm(图1)

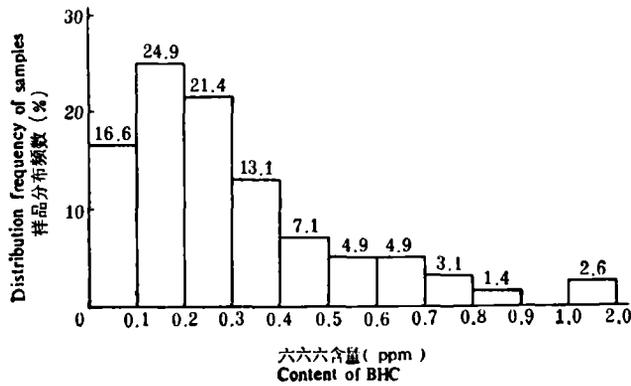


图1 六六六残留量的分布范围

Fig. 1 Distribution of BHC residue in soil

稻田土壤中长期使用六六六后并未大量积累的原因,主要是六六六在稻田土壤中快速降解的结果。实验表明,六六六的四种异构体在淹水土壤中降解很快,其降解速率 $\gamma > \alpha > \beta$ 和 δ -BHC, γ -BHC 淹水 7 天后降解了 85.5%, 淹水 14 天降解了 92.1%, 而 α -, β -和 δ -BHC 都有一个滞后期, α -BHC 为 3 天, β -和 δ -BHC 为 7 天,滞后期过后它们也都快速降解,这三种异构体在淹水土壤中培养 28 天降解了 90% 以上,淹水两个月后四种异构体基本消失(图 2)。作者曾经观察到在同样条件下,加紫云英的土壤中六六六的降解比不加紫云英的土壤更快^[1]。

如果设 Q_0 为累积残留量, Q 为年施药量, K 为年残留率,则

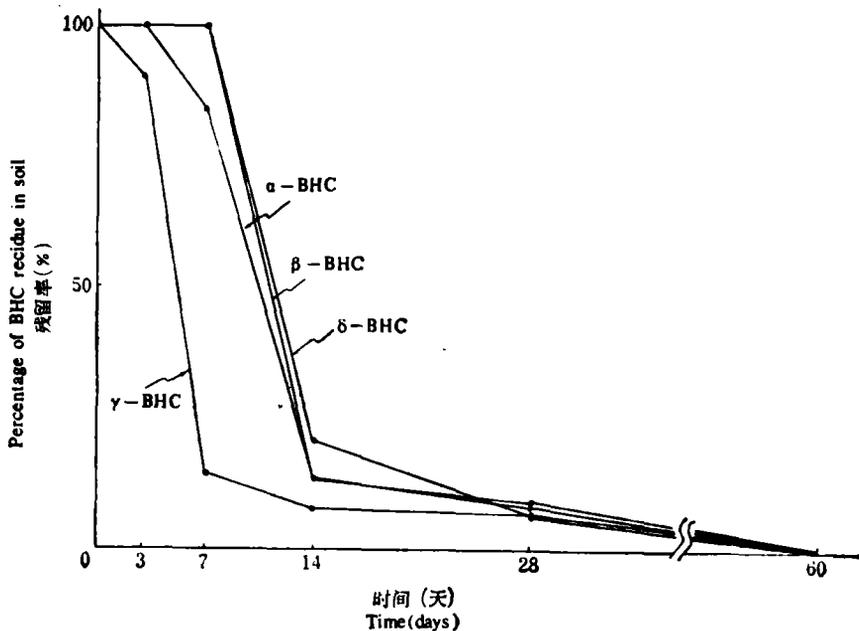


图2 六六六在淹水土壤中的降解速率

Fig. 2 Rate of degradation of BHC in waterlogged soil

表 1 土壤中六六六四种异构体的含量
Table 1 Content of four BHC isomers in soil

残留范围 (ppm) Range of residue	样品数 Nos. of samples	六六六平均残留量 (ppm) Mean value of BHC residue	各异构体的百分数 % of each isomer			
			α	β	γ	δ
0.0—0.1	58	0.065	37.7	36.4	17.0	8.9
0.1—0.2	87	0.145	28.2	49.7	11.6	10.6
0.2—0.3	75	0.251	28.2	51.3	8.6	11.9
0.3—0.4	46	0.340	25.0	56.9	6.4	11.7
0.4—0.5	25	0.450	24.5	57.5	6.5	11.5
0.5—0.6	17	0.541	25.0	59.3	6.3	9.4
0.6—0.7	17	0.640	21.6	63.3	6.8	8.3
0.7—0.8	11	0.760	32.2	53.5	4.5	9.8
0.8—0.9	5	0.839	46.8	40.0	5.4	7.8
1.0—2.0	9	1.385	24.0	68.0	3.0	5.1
0.0—2.0	350	0.307	27.3	55.4	7.2	9.9

$$Q_n = \sum_{n=0}^n QK^n = (1 + K + K^2 + \dots + K^n)Q$$

$$= \frac{1 - K^{n+1}}{1 - K} Q \quad (1)$$

K 值的大小与农药在土壤中的降解和迁移速率有关。由于六六六在淹水土壤中培养 2 个月分解了 95% 以上, 说明其 K 值至多不大于 0.05。我们以 $K \leq 0.05$ 代入(1)式, 计算结果:

$$Q_n \leq 1.05Q \quad (2)$$

(2)式说明如果每年以等量农药施入土壤, 六六六即使长期使用, 它仅增加不到 5%, 一般不致造成严重的土壤累积问题, 其土壤中六六六残留量主要决定于当年的施药量。

(二) 四种六六六异构体在土壤中的相对稳定性

六六六各异构体由于它们的物理和化学性质不同, 所以在土壤中的稳定性也不一样, 表 1 的结果表明, 土壤中以 β -BHC 含量最高, 占六六六总量 36.4—68.0%, 平均为 55.4%, α -BHC 占 21.6—46.8%, 平均为 27.3%, δ -BHC 占 5.1—11.9%, 平均为 9.9%, 而 γ -BHC 只占 3.0—17.0%, 平均为 7.2%。但是, 各异构体残留量和百分含量只表示土壤中各异构体含量的高低, 不易比较它们在土壤中的相对消散速率, 因为在六六六农药原粉中各异构体含量不一样(α , β , γ 和 δ 分别约占 67, 8, 15 和 7.5%), 也就是说每次加到土壤中的各个异构体的量不同, 所以不能用它们的绝对含量来比较它们之间的相对稳定性。有的报道¹⁾采用 α/γ , β/γ 和 δ/γ 的比值来表示各异构体在土壤中相对滞留性。我们采用相对滞留指数 (S) 来表示各异构体的相对稳定性, 即通过 S 值的大小来判断它们

1) 浙江农业大学生物物理研究室农药二组译, 1973: 水田施用六六六后的残留研究。农药污染与环境保护, 2: 43—52 页。

之间的相对滞留性, S 值越大表明该异构体在土壤中越稳定。用此式计算相对滞留性, 虽不很完善, 但足以相对比较。

$$S = \frac{q_i}{Q_i P_i}$$

式中 S 为相对滞留指数; P_i 为原粉中各异构体百分数; q_i 为土壤中各异构体残留

表 2 六六六异构体在稻田土壤中的相对滞留指数

Table 2 Index of relative persistence of BHC isomers in paddy soil

残留范围 (ppm) Range of residue	样品数 Nos. of samples	相对滞留指数 (S) Index of relative persistence			
		α	β	γ	δ
0.0—0.1	58	0.563	4.55	1.13	1.19
0.1—0.2	87	0.421	6.21	0.773	1.41
0.2—0.3	75	0.421	6.41	0.573	1.59
0.3—0.4	46	0.373	7.11	0.427	1.56
0.4—0.5	25	0.366	7.19	0.433	1.53
0.5—0.6	17	0.373	7.41	0.420	1.25
0.6—0.7	17	0.322	7.91	0.453	1.11
0.7—0.8	11	0.481	6.64	0.300	1.31
0.8—0.9	5	0.699	5.00	0.360	1.04
1.0—2.0	4	0.358	8.50	0.200	0.680
0.0—2.0	350	0.407	6.92	0.480	1.32

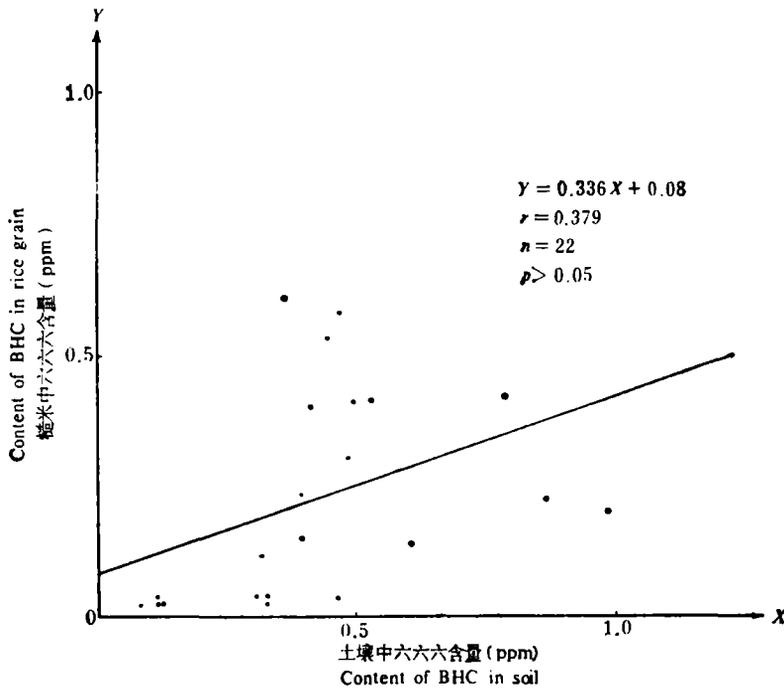


图 3 田间种稻后土壤和稻米中六六六含量的关系

Fig. 3 Correlation between contents of BHC in soil and rice grain.

量; Q_t 为土壤中六六六总残留量。

350 个稻田土壤计算出的 S 值列于表 2, 结果表明, 四种异构体 S 值 $\beta, \gg \delta, > \gamma, \sim \alpha$, 说明 β -BHC 在土壤中最稳定, 有相对积累的趋势。同时也表明对于林丹 (γ -BHC) 在稻田中的使用是比较安全的, 不会引起土壤污染。

(三) 六六六对糙米的污染

25 个糙米样品分析结果表明, 糙米中六六六含量在 0.015—0.609ppm 之间, 平均为 0.194ppm。经相关分析结果表明, 糙米中六六六含量与收割时土壤中六六六残留量之间相关系数 $r = 0.379$ ($n = 22$), 其显著性也很差 (图 3); 而糙米中六六六含量随当季六六六用药量的增加而增加, 相关系数 $r = 0.68$ ($n = 25$), 其显著性达到 99% 以上 (图 4)。

表 3 施用与不施用六六六时糙米中六六六含量的比较

Table 3 The content of BHC in brown rice applied with BHC in comparison with that without BHC application

处 理 Treatment	样品数 Nos. of samples	糙米中六六六含量 (ppm) Content of BHC in brown rice
三年不用药 No BHC applied for 3 years	3	0.019
当季不用药 No BHC applied at growing season of the year	5	0.039
当季用药 BHC applied at growing season of the year	19	0.263

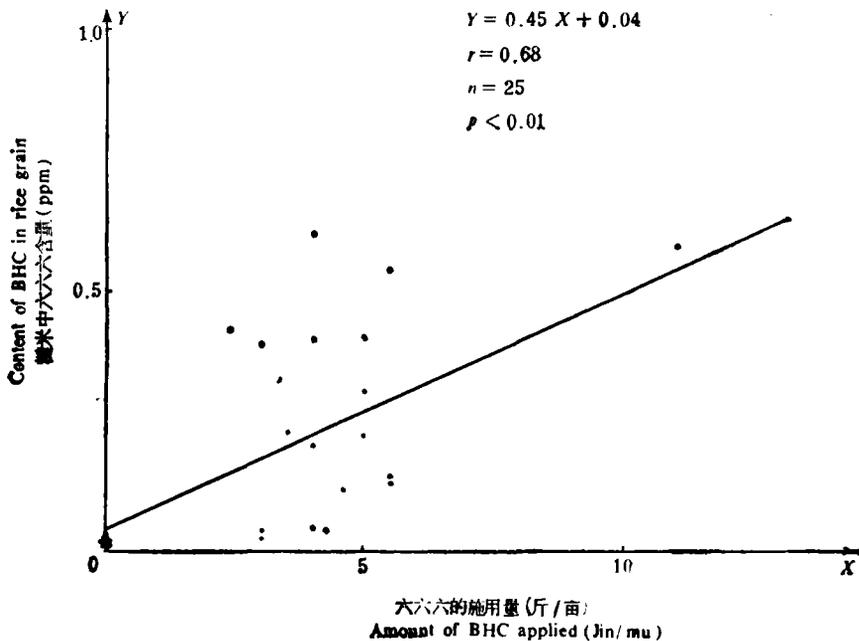


图 4 田间六六六施用量与糙米中六六六含量的关系

Fig. 4 Correlation between application rate of BHC in fields and BHC residue in rice grain

实验还观察到在当季不施六六六的田块糙米中六六六平均含量为 0.039ppm, 在三年不用药的田块中, 糙米的六六六含量平均为 0.019ppm, 而正常用药的田块中糙米的六六六含量平均为 0.263ppm (表 3)。上述结果表明, 在当季不用药的情况下, 糙米中六六六含量很低, 不到施六六六田块的 1/6, 说明糙米中六六六的污染主要来自当季的用药, 而土壤中农药残留量对稻米的污染影响并不大。

参 考 文 献

- [1] 张水铭, 安 琼, 顾宗濂, 马杏法, 1982: 六六六在土壤中的降解。环境科学, 第三期, 1—3 页。
- [2] Castro. T. F., Yoshida, T., 1974: Effect of organic matter on the biodegradation of some organochlorine insecticides in submerged soils. *Soil Sci. Plant Nutri.* 20: 363—370.
- [3] Jackson, M., D., Sheet, T. J., Moffett, C. L., 1974: Persistence and Movement of BHC in Watershed Mount Mitchell state Park, North carolina-1967—1972. *Pesticide Monitoring Journal*, 8: 202—208.
- [4] Kohnen, R., Haider, K., Jagnow, G., 1975: Investigation on the microbial degradation of Lidane in submerged and aerated moist soil. *Environmental Quality and Safety Supplement*, V. III Pesticides. p. 222—225.
- [5] Raghu, K. & Macrae, J. C., 1969: Biodegradation of the Gamma isomer of benzene hexachloride in submerged soil. *Science*, 154: 363.
- [6] Sethunathan, N., 1973: Microbial degradation of insecticides in flooded soil and in anaerobic cultures. *Residue Rev.*, 47: 134—165.
- [7] Suzuki, M., Yamato, Y., Watanabe, T., 1975: Persistence of BHC (1. 2. 3. 4. 5. 6-Haxachloro-cyclohexane) and Dieldrin residues in field soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 14: 520—529.

BHC RESIDUE IN PADDY SOIL AND ITS POLLUTION TO RICE

Zhang Shuiming, Ma Xingfa, An Qiong and Li Xunguang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

Three hundred and fifty paddy soil samples collected from representative districts of China were studied. The analytical results showed that the content of BHC remained in the plowed layer (1—15 cm) ranged from 0.021 to 1.96 ppm with an average of 0.307 ppm. In 83.1% of samples, the residue of BHC in soil was less than 0.5 ppm.

The sequence of the residues of four isomeric BHC were in the order of $\beta > \alpha > \delta > \gamma$. Experimental results showed that under the submerged conditions these isomers were degraded rapidly and almost disappeared within two months.

The analytical results of 25 samples of brown rice showed that correlation between the content of BHC in brown rice and its residue in soil after harvest was not significant ($r=0.379$). However, the content of BHC in brown rice was increased with the increase of the amount of applied BHC in growing season of the rice. Its correlation coefficient $r=0.68$ and the significance amounts to 99%.