

六六六在土壤中持留和降解

张水铭 马杏法 安琼

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本研究结果表明: (1)六六六在旱地土壤中的持留性一般比稻田土壤高; (2)土壤中六六六残留量的 β/γ 比值较大; (3)稻田土壤中六六六残留量很低。这主要是由于六六六在稻田土壤中的降解比旱地土壤快得多,以及 β -666 在土壤比 γ -666 更稳定而造成的。实验表明不同作物对土壤中六六六残留量的吸收不同。稻米中六六六残留量与收割时土壤中残留量相关系数等于 0.379, 没有明显相关; 而花生中残留量与土壤中残留量呈极显著相关。实验观察到六六六的降解速率随土壤水份、温度的增加而增加, 适量的有机质能促进六六六在土壤中的降解作用。文章讨论了六六六在土壤中降解的可能历程。

六六六作为我国主要杀虫剂使用已有 30 多年历史了。经常施用六六六农药使土壤不同程度地遭受其污染。关于六六六在土壤中持留性的研究国内外已有许多报道^[1,2,7-12], 由于六六六在土壤中的持留性受土壤物理、化学和生物诸因子所制约, 所以对它在土壤中的持留性研究曾有不同的看法。为了杜绝它对环境的污染, 国外从 60 年代起就开始限制或禁止使用六六六农药。多年来我们对全国不同作物区的土壤进行系统的调查表明, 我国土壤受六六六的污染是普遍的^[3-5]。本文主要从土壤环境化学观点, 研究六六六在土壤中的持留性和降解规律, 为六六六农药禁用后预测和评价六六六对环境生态系的影响与消失规律, 以及排除其污染提供科学依据。

(一) 六六六在土壤中的持留特点

1. 水田和旱地土壤中的持留性: 以湘江流域土壤中六六六残留量调查为例, 我们在当年施用六六六农药之前, 采集了湘江流域稻田, 棉田, 果园和蔬菜地等耕层土壤 (0—15cm) 200 个样点, 分析结果列于表 1, 结果表明, 虽然在湘江流域的稻田中六六六用量较大, 但是它在土壤中残留, 旱地为稻田的 3.74 倍, 说明六六六在旱地土壤中持留性远高于稻田土壤, 这是六六六农药持留性的最突出的特点。造成这一现象的主要原因是六六六在淹水土壤中的降解比旱地土壤快得多。该特点对于其他有机氯杀虫剂具有普遍意义,

表 1 旱地和水田土壤中六六六残留量

Table 1 BHC residues in upland soil and rice soil

	样品数 (n) Nos of samples	六六六 (ppm) BHC	相 对 值 Relative value
水 田	158	0.359	1.00
旱 地	42	1.342	3.74

我们在研究 DDT 持留性时也获得类似的结果。这一规律可以从实验室数据得到进一步证实,室内培养实验观察到,在淹水土壤中培养两个月后,六六六残留量基本消失,而在湿润土壤中培养 2 个月六六六总残留量仅约减少 20%,特别是 β -666 在非淹水土壤条件下基本不降解(图 1)。六六六在淹水土壤中的快速降解,提供了用淹水方法排除它在土壤中污染的可能性。

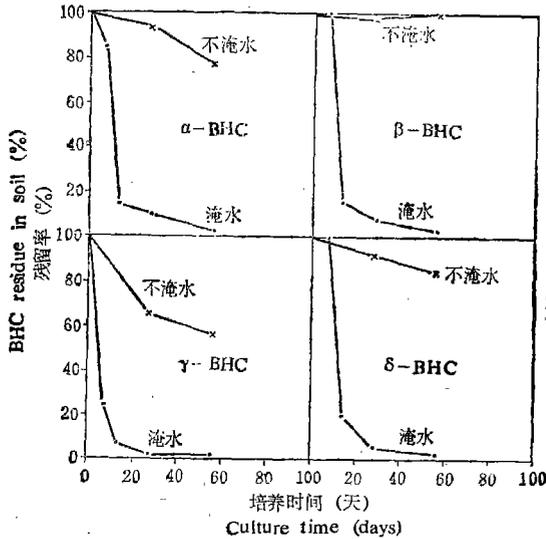


图 1 六六六在淹水和不淹水土壤中降解速率

Fig. 1 Rate of degradation of BHC in soils under submerged and unsubmerged

2. 土壤中六六六残留量的 β/γ 值: 工业品中六六六原粉主要由 α , β , γ 和 δ 四种异构体组成,其含量分别约为 67, 8, 15 和 7.5%, 而调查样品的土壤中六六六各异构体含量,稻田分别为 25.3, 60.3, 7.1 和 7.3%, 旱地土壤分别为 13.6, 71.0, 7.9 和 7.6%(表 2)。表 2 结果表明,六六六施入土壤之后其 β/γ 比值明显增大,而两者之比从 0.53 上升到 8.49 和 9.37。土壤中 β/γ 的高比值是六六六在土壤中持留性的又一特点。

表 2 土壤中六六六各异构体含量(%)

Table 2 Percentage of four BHC isomers in BHC and soils

	样品数 No. of samples	六六六四种异构体%含量 % of isomer				β/γ
		α	β	γ	δ	
原粉	—	67	8	15	7.5	0.53
水田	160	25.3	60.3	7.1	7.3	8.49
旱地	66	13.6	71.0	7.9	7.6	9.37

造成土壤中六六六含量的 β/γ 值高的原因是, γ -666 比 β -666 在土壤中降解快得多,特别在旱地土壤中 β -666 具有很强的抗微生物和化学降解的能力。即使是稻田土壤,我国水稻田多是进行稻麦, 稻油菜和稻绿肥等轮作, β -666 在土壤中相对累积指数仍比

γ -666 要高^[2]。

上述结果说明,土壤中六六六污染主要由 β -666 所造成,而唯一具有杀虫能力的 γ -666 只占六六六总残留量的 7—8%,而且 γ -666 在环境中分解速率也比其他异构体更快,它在旱地土壤中也无明显异构化现象^[6],所以在六六六农药中只要能提高 γ -体含量或改用林丹施用于农田,六六六污染将可减轻。

3. 稻田土壤中六六六残留量动态平衡: 从不同作物区土壤残留量调查表明,在旱地土壤中六六六残留量变化幅度较大,例如苹果园土壤,在辽宁卅里堡六六六平均残留量高达 289.7 ppm,辽宁兴城平均为 85.2 ppm,而山东烟台平均仅为 15.38 ppm。然而,稻田土壤中六六六残留量一般都稳定在较低残留水平的范围值内,变化幅度较小,几乎趋于动态平衡状态。我们于 1978—1981 年从全国主要稻区采集了 350 个土壤样品,分析结果表明,土壤中六六六残留量平均为 0.307 ppm^[2],1982—1983 年我们在江苏吴县全县范围内进行土壤污染调查,采集了 822 个稻田土壤样品,其中六六六残留量平均为 0.306 ppm^[9],与全国稻田土壤污染调查的结果非常接近,整个稻田土壤样品中六六六含量绝大部分集中在 0.1—0.4 ppm 水平范围内。

从 1982—1984 年的三年田间残留动态试验观察结果也表明,稻田土壤中六六六残留

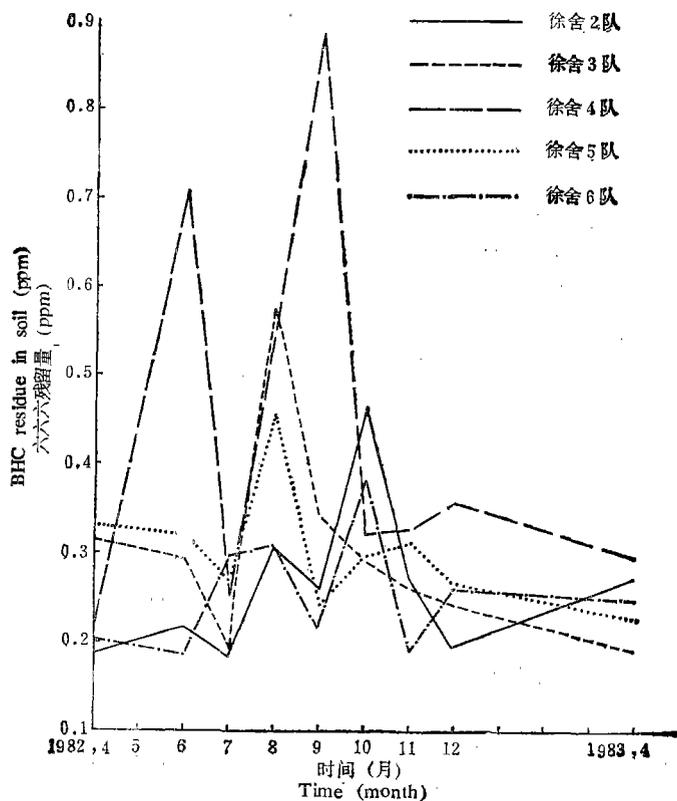


图 2 土壤中六六六残留量变化

Fig. 2 Changes of BHC residue in soils.

量随着一年内不同月份之间农药施用量的不同,使得土壤中农药残留量变化幅度很大(图2),然而,由于六六六在稻田土壤中很快被降解,因此土壤中农药残留量年度变化并不大。从每年4月上旬(当年施用六六六农药之前)采样分析结果显示农药残留量基本稳定在一定的水平上,1982,1983和1984年4月份采集的上述5个实验田块的土壤中六六六残留量分别为0.245,0.246和0.214 ppm,其含量基本接近,上述结果进一步证明六六六农药在稻区土壤中不是累加的积累过程,而是处于动态的平衡状态之中。

(二) 土壤中六六六残留量对作物的影响

在被六六六污染的土壤上种植了水稻、小麦、棉花、玉米、油菜、赤豆、芝麻、蚕豆、花生、烟草和胡萝卜等11种作物,收获时测定其可食部分中六六六的含量,结果表明,不同作物对土壤中六六六残留量的吸收能力也不同,胡萝卜、烟叶、花生吸收能力较强,其中以胡萝卜吸收能力最强,而其余8种作物籽实中残留量都很低。

我们进一步进行土壤中六六六含量与稻米和花生中六六六含量的统计相关分析,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 $r = 0.379$, $n = 22$, $p > 0.05$,在0.05的水平上不显著。但是对于作物地下部分的产品(如花生),实验观察到其农药含量与收获时土壤中六六六残留量呈极显著相关(图3)。

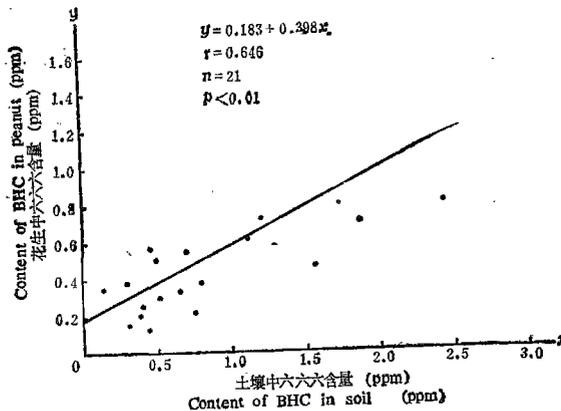


图3 土壤和花生中六六六含量的关系

Fig. 3 Correlation between content of BHC in soil and peanut

上述实验结果表明,为了避免作物遭受二次污染,在六六六污染严重的土壤中,不宜种植对六六六吸收能力较强的胡萝卜、花生之类作物,只能种植吸收性比较弱的高秆淀粉类作物如玉米,小麦,水稻等。

(三) 土壤因子对六六六持留性的影响

六六六在土壤中的降解,微生物起主要作用的报道较多,国外在研究时,多是采用 γ -666 进行实验的。鉴于我国农田使用的农药为六六六综合体,所以我们研究六六六在土壤中持留性时,亦采用它们四种异构体,并从对其降解影响比较大的土壤水份,温度和有机质等土壤环境因素,研究它们对六六六持留性的影响。

1. 土壤水份对六六六降解的影响: 六六六在不同土壤水份中的降解速率的比较列于

表 3, 结果表明 γ -666 在风干土中培养一个月基本上不降解, 在湿润土壤中降解速率随土壤水份的增加而增加, 土壤水份在 20% 以上较为适宜, 这主要是因为土壤中微生物活性受土壤水份影响很大, 一般情况下, 湿度大有利微生物的生长, 有利于 γ -666 的降解作用, 当土壤水份继续增加到淹水状态时, 六六六能快速地被土壤嫌气或兼性微生物降解, 培养 28 天降解率约达 95%, 因此在干旱地区适当增加土壤水份, 有条件地区多浇灌水, 可加速六六六的降解作用。

表 3 土壤水份对六六六降解的影响

Table 3 Effect of moisture on degradation of BHC in soil

土壤水份 Soil moisture content	降解率 (%) degra. rate	
	γ -BHC	β -BHC
0	0.7	~0
10	28.4	~0
20	34.0	~0
35	36.4	~0
淹水	94.9	91.7

注: 培养时间: 28 天; 温度: 25—30°C。

然而, 对 β -666 来说, 在湿润土壤中, 一般很难被降解, 只有在淹水土壤中才能快速地降解, 这是因为土壤淹水后, 土壤电位迅速下降, 有利于六六六的嫌气降解。

2. 土壤温度对六六六降解的影响:

实验选择的温度从 0 到 35°C, 实验结果列于图 4, 图 4 表明六六六四个异构体在淹水土壤中降解速率随土壤温度的升高而加快, 当土壤温度为 0—5°C 时, 六六六几乎不降解, 培养一个月后, 六六六回收率都在 95% 以上; 培养温度为 10—15°C 时, 则缓慢地降解; 而当温度超过 30°C 时, 则降解非常迅速, 在同样条件下, 培养一个月后, 六六六损失 92% 以上。上述结果预示出, 田间土壤, 在不同季节里, 由于气温和雨量的不同, 在高温多雨的夏季降解速率一般比严寒干旱的冬季快得多。

3. 土壤有机质对六六六降解的影响:

Castro 和 Yoshida^[7] 发现把稻草加到淹水土壤中能加速六六六的降解, 他们认为增加土壤有机质有利六六六在土壤中的降解。我们在土壤中加入 1% 紫云英干粉也获得同样的结果^[1]。但是, 在培养的土壤中加入 30% 的泥炭时 (对照土壤加 30% 的石

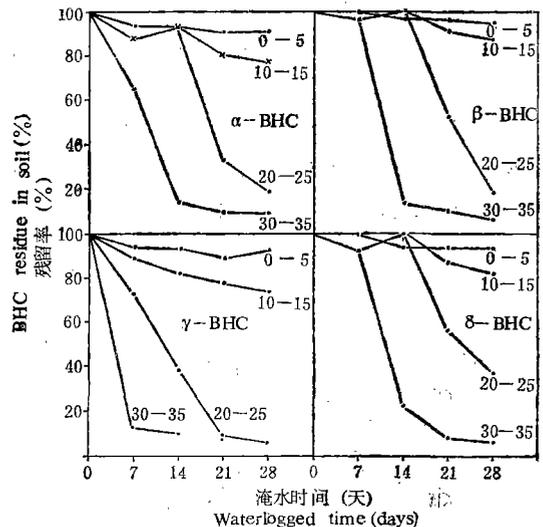


图 4 土壤温度对六六六降解的影响

Fig. 4 Effect of temperature on degradation of BHC in soil

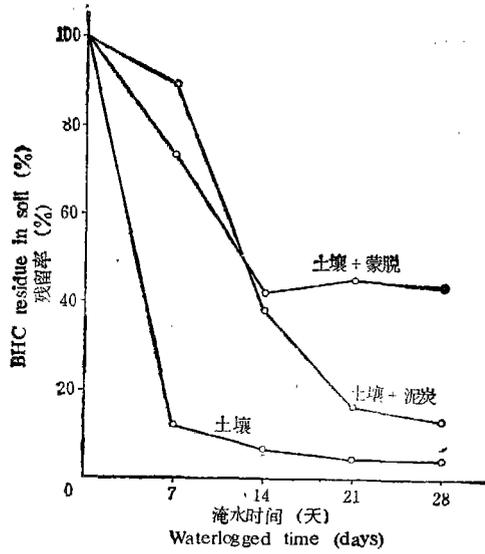


图 5 泥炭和粘土对 γ -666 降解的影响

Fig. 5 Effect of organic matter and clay on degradation of BHC in soil

英砂)发现,不但不促进六六六的降解作用,反而抑制了它的降解(图 5),这可能是由于泥炭中有机质含量比较高,增加了对六六六的吸附作用,而阻碍微生物对它的降解作用,同样,我们在土壤中加入 30% 的粘土矿物(蒙脱石)时也得到类似的结果,说明吸附作用对微生物降解有影响,揭示出土壤中只有在适量的有机质条件下,最有利于微生物对六六六的降解作用,有利农药降解的最佳有机质含量尚待进一步研究。

(四) 六六六在土壤中降解历程

据 Yule 等^[13]报道 γ -666 在湿润土壤中降解为 γ -五氯环己烯,而 Tsukano 和 Kawayash^[14] 报道 γ -666 在淹水土壤中代谢产物为 γ -四氯环己烯。我们曾经观察到 γ -666 降解为 γ -五氯环己烯后会进一步分解为三氯苯。近来,我们把 γ -666 加到土壤中混匀

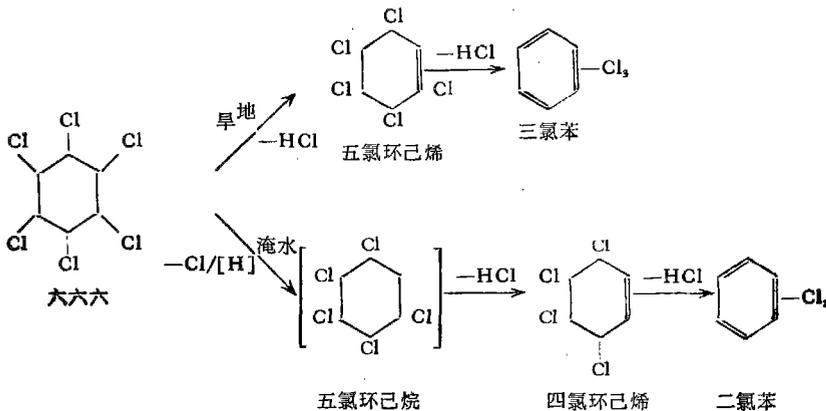


图 6 六六六在土壤中可能降解历程

Fig. 6 Possible pathways for the degradation of BHC in soil

后淹水培养(培养温度 35°C), 逐日取样分析, 发现在培养过程中, 有少量的二氯苯形成, 说明六六六在旱地和水田土壤中降解历程不同, 即六六六在旱地土壤中直接脱 HCl 生成五氯环己烯, 进一步脱 HCl 生成三氯苯, 而在淹水土壤中可能是先还原性脱氯生成五氯环己烷, 而后脱 HCl 生成四氯环己烯, 再进一步脱 HCl 生成二氯苯(图 6)。

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] 张水铭、马杏法、安琼、李勋光, 1983: 稻田土壤中六六六残留及其对稻米的污染。土壤学报, 第 20 卷第 1 期, 79—84 页。
- [3] 中国科学院南京土壤研究所农药组, 1979: 果园土壤中六六六的残留和降解。浙江化工, 第 10 卷第 6 期, 15—17 页。
- [4] 中国科学院南京土壤研究所农药组, 1981: 棉田土壤 DDT、666 的污染及其防治。农药研究报告选集 p759—761, 科学技术文献出版社。
- [5] 马杏法、张水铭、钱敏仁, 1986: 吴县有机氯农药对土壤、作物和水体的污染研究。环境科学第 7 卷第 6 期, 7—13 页。
- [6] 张水铭、安琼、马杏法, 1983: γ -六六六在土壤中异构化的初步研究。环境化学, 第 2 卷第 3 期, 26—30 页。
- [7] 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.
- [8] Guenzi, W. D., 1974: Pesticides in soil and water, Soil Science Society of America Inc., Publisher.
- [9] Khan, S. U., 1980: Pesticides in the soil Environment, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.
- [10] Raghu, K. & Macrae, J. C., 1969: Biodegradation of the Gamma isomer of benzene hexachloride in submerged soil. Science, 154: 363.
- [11] Sethunathan, N., 1973: Microbial degradation of insecticides in flooded soil and in anaerobic culture. Residue Rev., 47: 134—165.
- [12] Suzuki, M., Yamato, Y., Watanabe, T., 1975: Persistence of BHC (1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane) and Dieldrin residues in field soils. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 14: 520—529.
- [13] Yule, W. N. et al., 1967: Fate of insecticide Residues. Decomposition of lindane in soil. J. Agr. food chem., 15: 1000.
- [14] Tsukano, Y. & A. Kobayash, 1972: Formation of γ -BTC in flooded rice field soil treated with γ -BHC. Agr. Biol. Chem., 36: 166—167.

PERSISTENCE AND DEGRADATION OF BHC IN SOIL

Zhang Shuiming, Ma Xingfa and An Qiong

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Investigation showed that BHC residue in soil was characterized by higher persistence in upland soil than in paddy soil, greater ratio of β -isomer γ -isomer of BHC residue in soil and lower residue of BHC in paddy soil. These characteristics resulted from the higher rate of BHC degradation in paddy soil and higher stability of β -BHC in comparison with γ -BHC in soil. Experiment results also showed that the amount of BHC residue absorbed by various crops was different. No significant correlation was found between the content of BHC in rice plant and its residue in soil during harvest. However, the content of BHC in peanut was significantly correlatal with BHC residue in soil during harvest ($r=0.64$, $n=21$). The degradation of BHC in soil was related to soil moisture, temperature and organic matter. It was observed that the degradation rate of BHC was increased with the increase of moisture and temperature in soil; appropriate amount of organic matter promoted degradation rate of BHC in soil. The possible pathway of degradation of BHC in soil is discussed in this paper.