

# 土壤和水稻中正十六烷的结合残留\*

李书鼎

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110015)

李雪莲

(沈阳工业大学, 沈阳 110023)

张少兰 马吉春

(沈阳市环境监测中心站, 沈阳 110015)

## 摘要

利用 $^{14}\text{C}$ -正十六烷示踪技术、水稻盆栽和溶剂连续化学提取方法,研究了正十六烷在土壤-水稻系统中的某些行为。结果表明,正十六烷容易进入水稻并累积于籽实,对人类健康产生不良影响。实验还探讨了土壤和水稻体内 $^{14}\text{C}$ -正十六烷的存在和代谢转化过程。土壤中的正十六烷 $^{14}\text{C}$ 主要以溶剂可提取形式存在,大约占总 $^{14}\text{C}$ 的39%,其次是存在于土壤未分解的植物残体(大约占25%)和富啡酸组分(大约占23%)。以无机碳酸盐存在的大约占10%,进入胡敏酸(包括胡敏素)结构的数量较少,总计约占3%。正十六烷在水稻体内主要以结合残留态存在,大约占植物体总 $^{14}\text{C}$ 的98%,石油醚、乙醚和乙醇等有机溶剂可提取部分大约占2%。正十六烷进入水稻系统后,经历时间愈短,结合残留态愈少,溶剂可提态愈多。在石油醚提取液中, $R_f$ 值大于正十六烷的极性代谢物占21%。

**关键词** 正十六烷, 形态, 结合残留, 土壤, 水稻

石油烷烃在土壤植物系统中,一般是经过中间产物(醇、醛、酸、酮等衍生物)最终被氧化降解成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。正十六烷比短链烃更容易被 $\beta$ -氧化代谢<sup>[3]</sup>,它和它的代谢物在作物或土壤中形成结合残留,会直接或间接地影响人们的健康。因此研究它们在土壤和作物中的存在形式及分布规律,对保护农业环境、防止人畜受害有重要意义。

本文所说明的结合残留是指土壤和植物中,使用溶剂(如石油醚、乙醚和乙醇)不能提取的残留物<sup>[2]</sup>。正十六烷代谢物通常有三种形态<sup>[3]</sup>:(1)游离代谢物——来自母体分子,尚未与土壤植物系统天然分子发生反应。可用石油醚和乙醚等溶剂从它们的基质中提取出来。(2)同环境物质分子发生了作用(如轭合反应)的代谢物——是与土壤或作物体的天然组分起了化学反应的正十六烷衍生物,是一种新物质。它们只能用象乙醇等强极性溶

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996-06-04; 收到修改稿日期: 1997-05-17

剂,才能从基质中提取出来。(3)结合残留代谢物——来自正十六烷母体,与生物天然组分牢固结合,不能用溶剂(包括极性的与非极性的)提取的一类物质。

本文制订了一套石油烷烃在土壤水稻系统中形态分组的分析方法,并初步研究了正十六烷在土壤和水稻中的结合残留。

## 1 实验和分析方法

### 1.1 土壤标记与作物制样

土壤取自辽河油田欢喜岭井区,属草甸棕壤。配制 2000ml  $^{14}\text{C}$ -正十六烷活性  $5.92 \times 10^6 \text{Bq}$  含载体  $0.5 \text{mg/L}$  的水溶液,一次灌入刚插秧的钵钵中,按  $^{14}\text{C}$ -正十六烷加入后 1、3、5、35、42 天等不同时间,分别采集生长均匀的水稻植株 2 株,室温下凉晒,红外灯下烘干,粉碎后待化学分析和活度测量使用。

### 1.2 水稻植株中正十六烷 $^{14}\text{C}$ 的形态分析

分析程序见图 1。各步骤的提取液和固渣的  $^{14}\text{C}$  活度分别用国产 FJ-353G<sub>1</sub> 型双道液体闪烁计数器和 FH1914 型低本底  $\beta$  测量装置进行测量。

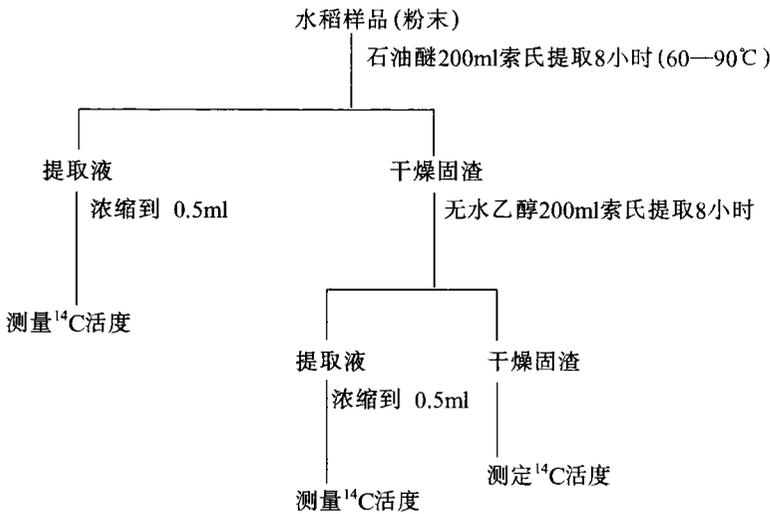


图1 水稻植株正十六烷  $^{14}\text{C}$  化学形态分析程序

Fig.1 Analytical procedure for Cetane  $^{14}\text{C}$  in rice plant

### 1.3 石油醚提取液中 $^{14}\text{C}$ -正十六烷的鉴别及其代谢物的 $R_f$ 值

将硅胶 G 用 95% 乙醇调和,制成薄板(厚度 0.5mm),在室温下凉干后,在  $105^\circ\text{C}$  下活化 1 小时。将水稻中的石油醚提取液浓缩近干,全部点于硅胶板上,红外灯下烤干后,在醋酸乙酯:甲醇 = 1:1 的溶液中展开。喷  $\text{I}_2$  蒸气显色,决定正十六烷的斑痕位置。量出硅胶板上起点到展开剂终点之间距离(cm)和各个色斑(包括正十六烷及其代谢物)到起点的距离(cm)。按下列公式计算各色斑(即十六烷和各种代谢物)的  $R_f$  值。

$$R_f = \frac{\text{起点到某色斑之间距离 (cm)}}{\text{起点到展开剂终点之间距离 (cm)}}$$

化合物不同,其 $R_f$ 值亦不同。最后将各个色斑范围内的硅胶刮下,用石油醚淋溶,用液体闪烁计数器测量各淋溶液 $^{14}\text{C}$ 活度。

#### 1.4 土壤中正十六烷 $^{14}\text{C}$ 存在形态分组程序<sup>[1]</sup>

按图 2 程序可把土壤中的 $^{14}\text{C}$ 分成下列各种形态:

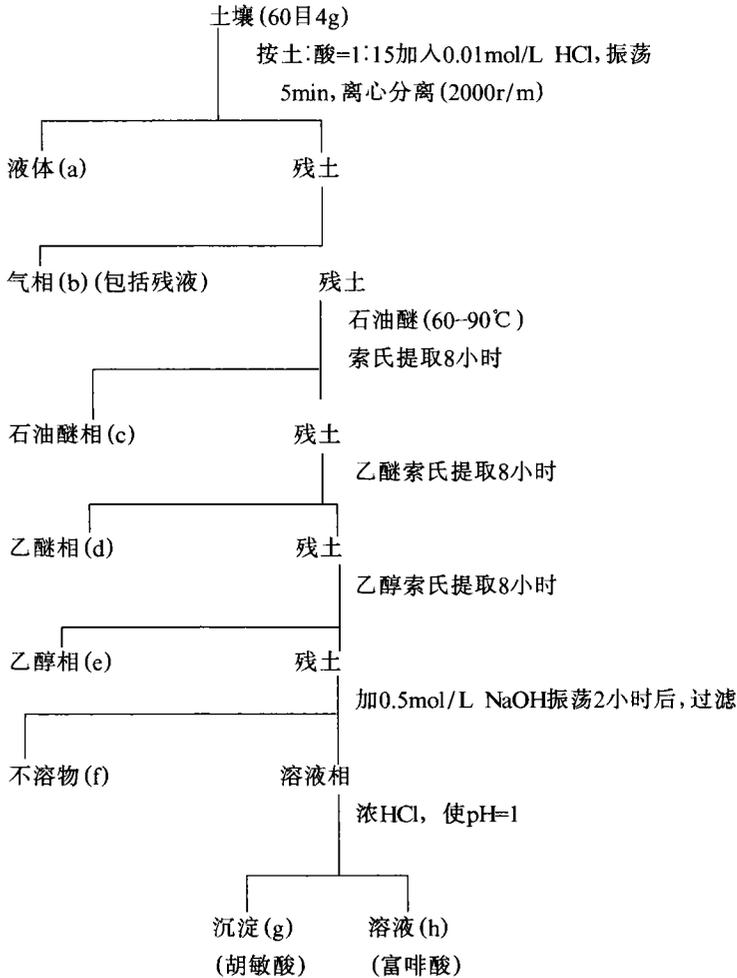


图2 土壤 $^{14}\text{C}$ 化合物分组分析方法

Fig.2 Fractional procedure of  $^{14}\text{C}$ -compounds in soil

(a)存在于土壤未分解植物残体部分。用 $0.01\text{mol/L}$  HCl漂洗土壤时,存在于溶液相;(b)以碳酸根存在部分。加入 $0.1\text{mol/L}$  HCl处理样品时,气化损失部分;(c)石油醚可提取部分;(d)乙醚可提取部分;(e)乙醇可提取部分;(f)存在于胡敏素组分中部分。在 $0.5\text{mol/L}$  NaOH中不溶解部分;(g)存在于胡敏酸组分中部分。在硷中可溶而在 $\text{pH} = 1$ 时沉淀的部分;(h)存在富啡酸组分中部分。既溶于硷又溶于酸的部分。

应用国产 FJ-365 计数管探头和 FH408 定标器组成的系统,将图 2 程序中各步残土或沉淀物铺成厚样,使用英国放化中心生产的 $^{14}\text{C}$ 多聚物参考源(CFR·2),测量样品的比活度,以此计算各组分中 $^{14}\text{C}$ 的数量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水稻地上部分正十六烷<sup>14</sup>C 存在形态

按本文对水稻植株的分析方法,把稻草中的<sup>14</sup>C-正十六烷及其代谢物分成4个形态小组(表1):石油醚提取部分(脂肪烃、脂肪酸、皂类、脂肪和蜡等);乙醚提取部分(有机酸、脂类);乙醇提取部分(醇溶蛋白和氨基酸);结合残留(大分子糖等生物聚合物)。

表1 水稻地上部分<sup>14</sup>C 存在形态(%)

Table 1 The forms of <sup>14</sup>C existed in the above-ground part of rice

<sup>14</sup> C-正十六烷施入水稻天数 Days after <sup>14</sup> C-cetane addition rice (d)	石油醚提取部分 <sup>14</sup> C extracted with petroleum ether (% of all <sup>14</sup> C)	乙醚提取部分 <sup>14</sup> C extracted with ether (% of all <sup>14</sup> C)	乙醇提取部分 <sup>14</sup> C extracted with ethanol (% of all <sup>14</sup> C)	结合残留 Bound residues (% of all <sup>14</sup> C)
1	40.2	6.7	2.2	50.9
3	50.7	13.9	0.3	35.1
5	29.7	7.6	3.4	59.3
35	0.8	0.4	0.1	98.7
42	0.7	1.4	0	97.9

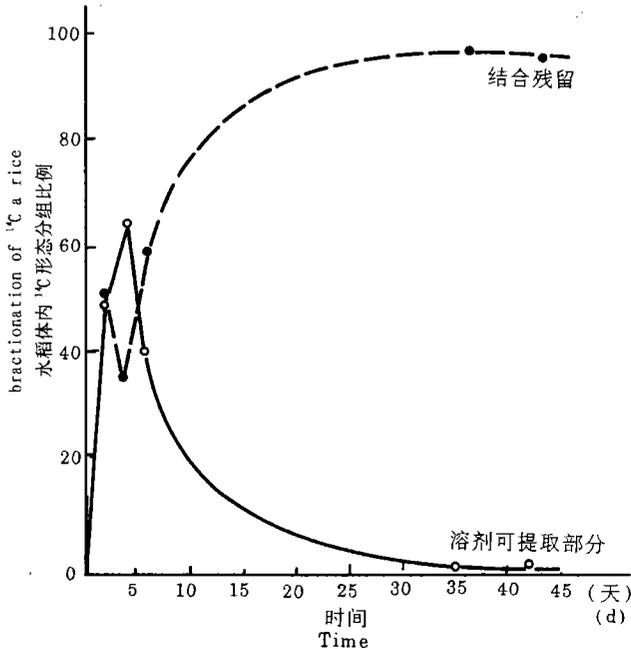


图3 水稻<sup>14</sup>C数量与时间的关系

Fig.3 Relationship between amount of <sup>14</sup>C in rice and time

从表1数据看,<sup>14</sup>C-正十六烷进入水稻系统之后,经过42天生育过程的理化和生物学变化,最后主要以结合残留形态存在,其数量高达98%左右,溶剂(表1中乙醚、乙醇和石

油醚三提取部分之和)提取部分仅占 2% 左右。这种分布规律的形成过程还与十六烷进入水稻系统后经历的时间有关系(图 1)。水稻对灌溉水中正十六烷的吸收有一个平衡过程,完成该过程的时间从图上看大约是 3 天。这期间充满吸附解吸等相互矛盾的生化与理化作用,反映在 $^{14}\text{C}$ 百分率与经历时间的关系波动大,规律性差。第三天之后,随着时间增加和水稻生长,吸收的十六烷分子不断地被水稻做为碳源利用,游离的分子逐渐减少,所有溶剂可提取部分急剧减少,最后达到 0.7% 左右。与此相反,由于 $^{14}\text{C}$ 不断被利用生物合成其他分子从而成为水稻组成结构成分,所以结合残留态 $^{14}\text{C}$ 大大增加,最终可达 98% 以上。这些现象证明,水稻营养器官可以把烷烃化合物当做补充碳源,参加植株内部碳素代谢循环,最先最易形成的生理代谢物是石油醚可提取部分,其次是乙醚和乙醇可提取部分。最终(水稻成熟)形成的代谢物是生物大分子,所谓生物多聚体,成为植物组织的结构部分,不能再被溶剂所浸提出来。

## 2.2 水稻体内 $^{14}\text{C}$ -正十六烷的转化

在给定的条件下,每一有机化合物都有着自己特征的  $R_f$  值。 $^{14}\text{C}$ -正十六烷在水稻代谢过程中形成了多种新的化合物。石油醚提取部分包括尚未降解的正十六烷母体、代谢产物和新形成的化合物。本文用测定  $R_f$  值的方法来鉴别水稻体内 $^{14}\text{C}$ -正十六烷及其 $^{14}\text{C}$ -代谢物(包括合成物)的数量。对本文使用的展开剂而言,测定的有机物  $R_f$  值越大,表明该化合物的分子极性越强。实验测定结果见表 2。表中数据表明, $^{14}\text{C}$ -正十六烷进入水稻之后,石油醚提取部分中 $^{14}\text{C}$ 的数量不管由大到小随时间如何变化,但是未降解(代谢)的正十六烷母体 $^{14}\text{C}$ 占总提取液 $^{14}\text{C}$ 的百分数不变,一直保持 78%。被代谢并形成较大极性的分子 $^{14}\text{C}$ 占 22%,在整个生育期保持不变,说明水稻对正十六烷的氧化代谢是按一定数量比例进行的。这类化合物  $R_f$  值较正十六烷大,在流动相中容易迁移,证明它们的分子量小于正十六烷,属于极性较强的小分子化合物。

表 2  $^{14}\text{C}$ -正十六烷在水稻中的代谢

Table 2 Metabolism of  $^{14}\text{C}$ -cetane in rice

水稻施入 $^{14}\text{C}$ -正十六烷后的天数 Days after $^{14}\text{C}$ -cetane addition in rice (d)	石油醚提取部分 $^{14}\text{C}$ 占水稻植株总 $^{14}\text{C}$ 百分数 $^{14}\text{C}$ extracted with petroleum ether in all $^{14}\text{C}$ in rice plant (%)	正十六烷 $^{14}\text{C}$ 占石油醚提取部分 $^{14}\text{C}$ 百分数 $^{14}\text{C}$ -cetane in all $^{14}\text{C}$ extracted with petroleum ether (%)	代谢物 $^{14}\text{C}$ ( $R_f >$ 正十六烷 $R_f$ 的代谢物)占石油醚提取部分 $^{14}\text{C}$ 百分数 $^{14}\text{C}$ -metabolites in all $^{14}\text{C}$ extracted with petroleum ether (%)
1	40.3	78.4	21.6
3	50.7	78.5	21.5
5	29.7	78.8	21.5
35	0.8	78.1	21.8
42	0.7	78.9	21.1

对水稻各器官石油醚提取液薄层分析结果见表 3。水稻可以吸收正十六烷并运送到籽实,其量可达植株总 $^{14}\text{C}$ 的 5%。其余 95% 的 $^{14}\text{C}$ -正十六烷被水稻代谢为小分子,做为碳源参加碳循环被水稻利用,成为水稻组织的组成部分。 $R_f$  值较正十六烷大的代谢物主要集中于穗轴(20.2%),其次是茎(15%)和颖壳(12.4%),在糙米中很难找到此类化合物(百

表 3  $^{14}\text{C}$ -正十六烷及其代谢物在水稻器官中的分布(%)Table 3 Distribution of  $^{14}\text{C}$ -cetane and its metabolites in the various parts of rice plant

器官 Part	$^{14}\text{C}$ -正十六烷 $^{14}\text{C}$ -cetane	代谢物 Metabolite	结合残留 Bound residue
根	6.6	3.5	89.9
茎	0	15.0	85.0
穗轴	9.4	20.2	70.5
颖壳	1.0	12.4	86.6
叶片	1.4	8.8	89.8
糙米	4.9	0	95.1

分比近似为 0)。 $^{14}\text{C}$  的结合残留分布在叶片中的数量大致相似,为 90% 左右。茎和颖壳中分布较少,其量在 85—87% 之间。穗中分布最少为 70% 左右。分布最高的器官是糙米,所占比例高达 95% 以上。

### 2.3 $^{14}\text{C}$ -正十六烷在土壤中的结合残留

正十六烷进入土壤系统后,由于溶解、吸附(包括植物吸收)和键合作用,广泛地分布于土壤有机质中。在土壤理化和生化作用下, $^{14}\text{C}$ -正十六烷被氧化分解,或被代谢为极性化合物(如醇、醛、酸等)参与土壤碳循环,成为土壤有机质一部分,或者进入土壤无机组分成为碳酸盐沉淀。按本文分组方法, $^{14}\text{C}$ -正十六烷在土壤有机质中的分布见表 4。经过一季水稻后, $^{14}\text{C}$ -正十六烷有 24.6% 的  $^{14}\text{C}$  以未分解的植物残体形式(a)存在于土壤中。土壤中正十六烷经过深度氧化降解进入土壤碳酸盐组分(b),其量大约占总  $^{14}\text{C}$  的 10%。石油

表 4 土壤中  $^{14}\text{C}$ -正十六烷的分布(%)Table 4 Distribution of  $^{14}\text{C}$ -cetane in soil

土壤编号 Soil No.	分布形态 Form of distribution							
	a	b	c	d	e	f	g	h
1	25.9	8.0	19.4	12.8	10.3	1.0	1.4	21.1
2	23.3	9.1	7.2	17.1	12.0	2.1	1.1	28.1
3	25.0	11.0	11.8	8.9	16.8	1.2	1.6	23.7
4	24.1	10.8	16.2	11.0	13.3	3.3	2.3	18.9
平均	24.6	9.7	13.7	12.5	13.1	1.9	1.6	23.0

醚可提取部分(c)是一些极性很弱的化合物(包括未降解的正十六烷和其他脂肪烃类)占 13.7%。乙醚可提取部分(d)是一些弱极性化合物,其量大约占 12.5%。乙醇可提取部分(e)是极性较强的一些有机化合物大约占 13.1%,它们是土壤对  $^{14}\text{C}$ -正十六烷的氧化降解产物。胡敏素(f)是胡敏酸(g)变性部分,它与土壤矿质结合比较牢固,而且它还包括分解不完全的腐殖化植物残体和微生物原生质。这部分  $^{14}\text{C}$  存在量与胡敏酸组分相似,二者所占数量比例分别是 1.9% 和 1.6%,存在数量较小,二者之和才不过为 3.5。但是在土壤中  $^{14}\text{C}$  以富啡酸形式存在的数量较多,大约占 23%。综合上述,经过土壤的降解,正十六烷及其降解物主要以溶剂可提取形式(c + d + e)存在,其数量占总  $^{14}\text{C}$  的 39%,其次是在土壤未分解的植物残体和富啡酸中存在,它们的数量分别占 25% 和 23%。

### 3 结 论

1. 正十六烷比较容易被土壤植物系统所氧化降解。
2. 水稻可以把非极性石油烷烃氧化代谢成极性较强的化合物,并做为碳源加以利用。
3. 经过一季水稻种植之后,土壤中的正十六烷及其代谢物可以进入土壤富啡酸、碳酸盐和胡敏素组分。

### 参 考 文 献

1. 科诺诺娃 M. M., (陈恩健等译)。土壤有机质。北京:科学出版社, 1959。88—99
2. Donald, D. K. et al. Bound and conjugated pesticide residues. ACS Symposium American Chemical society. Washington, D C:1976. 300—385
3. Overcash, M. R. et al. Design of land treatment systems for industrial wastes—theory and practics. Ann Arbor Science Publishers Inc. England: 1979. 30—60

## BOUND RESIDUE OF CETANE IN SOIL AND RICE PLANT

Li Shu-ding

(*Institute of Applied Ecology, Academin Sinica, Shenyang 110015*)

Li Xue-lian

(*Shenyang Polytechnic University, 110023*)

Zhang Shao-lan Ma Ji-chun

(*Shenyang Monitoring Center of Environment, 110015*)

### Summary

Some environmental behaviours of cetane were studied using the tracing technique of  $^{14}\text{C}$ -cetane, rice pot culture and sequential solvent-extraction method. Results showed that cetane entered easily into rice plant and accumulated in rice grain, thus giving harmful effects on human health. Existing forms and metabolic process of  $^{14}\text{C}$ -cetane in soil and rice were also studied.  $^{14}\text{C}$  originated from cetane mainly existed as solvent-extracted form (about 39% of all  $^{14}\text{C}$ ), and second one in undecomposed remains of plants (about 25%) and fulvic acid (about 23%) in soil.  $^{14}\text{C}$  existing as carbonat was about 10%.  $^{14}\text{C}$  entering in humic acid (include humin) was less (about 3%). Cetane mainly existed as bound residue in rice, with amount being 98% of all  $^{14}\text{C}$  in plant. The organic solvents-extracted (petroleumether, ether and ethanol) amount was 2%. The shorter the time passed after cetane addition in rice system, and the less the form of bound residues, the more the solvent-extracted part. Polar metabolites with a bigger  $R_f$ -value accounted for 21% in the petroleum etherextracted part.

**Key words** Cetane, Form, Bound residue, Soil, Rice