

DDT 在土壤和农业生态 系统中的行为研究

I. DDT 在亚热带旱地及水田中的残留和代谢动态研究

刘振声 林海波*

(中山大学生物学系, 广州 510275)

摘要 1989 年冬和 1990 年夏在广州分别选取旱地和淹水大田, 用有机玻璃管(PVC)进行表面处理, 并模拟农业生态, 研究 DDT 在土壤环境中的残留和去向. 结果表明: DDT 的消失率较大, 经 236 天, 在旱田中的消失率为 53.32%, T_{50} 为 215 天; 在水田中的消失率为 63.78%, T_{50} 为 161 天. 淋溶的损失很少, 在 PVC 下层的残留量旱田为 6.94%, 水田为 1.51%. 经薄层层析(TLC)和放射自显影(ARG)鉴定, DDT 代谢物出现的顺序是 DDD(处理后第 14 天)、DDA(处理后 28 天), 随时间的增加而增加. DDT 在亚热带环境中的快速消失, 与较强的太阳紫外线辐射、较高的温度和较低的有机质含量引起的光、热分解、生物降解和挥发作用的结果有关.

关键词 DDT, DDD, DDA, 薄层层析, 放射自显影, 亚热带

分类号 X171

DDT 作为一种广谱触杀型有机氯杀虫剂⁽¹⁻³⁾, 由于其制造容易、价格便宜、高效持久以及对人畜低毒安全等优点, 很快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(如疟疾)的传播. 全世界 DDT 最高年产量达到 40 万吨⁽⁴⁾.

DDT 自从五十年代初被介绍到中国以后, 至 1984 年被禁止使用为止, 一直在我国农业生产和公共卫生方面病虫害防治上起着重要作用. 但是, 由于 DDT 的化学性质较稳定, 不易分解和残留期较长, 多数人认为长期大量使用, 会在动、植物体内积累, 污染环境, 以及通过食物链进入人体, 而影响人类健康, 引起了人们的高度重视. 美国和日本在 1971 年已禁止使用 DDT⁽⁵⁾. 其他许多国家也先后禁止使用或严格限制使用 DDT.

为了评估 DDT 的使用价值, 国际原子能机构(IAEA)组织了国际协作项目, 展开了广泛、全面深入的调查研究工作. 近期许多调查研究的结果表明, 在热带亚热带环境中, 因太阳的紫外辐射强、温度高、土壤微生物复杂, DDT 的消散率比温带环境快, 半衰期短⁽⁶⁻¹⁰⁾.

收稿日期: 1992-11-17

* 深圳天马微电子公司工作

为此,我们采用放射性标记化合物 ^{14}C -DDT 示踪技术,模拟大田管理方法,探讨了 DDT 在亚热带土壤环境中的去向。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

^{14}C -DDT 标记化合物和 p,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDA 标准化合物由 IAEA 提供。供试土壤为广东红壤土,沙土含量 44.2%,淤泥含量 46.95%,粘土含量 4.7%,有机质含量为 4.15%,pH 值 7.2。

1.2 实验方法

(1)旱地试验(冬季开始处理)。在一块 $4\text{m}\times 6\text{m}$ 的露天网室内的旱地上进行,将直径为 10cm,高 20cm 的 PVC 插入刚松土除草、平整的土壤中,彼此相间 1m,共 24 只,PVC 高出土壤 3cm,以防降雨时水溢出 PVC。淹水大田试验(夏季开始处理),选用直径 30cm,高 30cm 的塑料桶共 24 个,彼此相间 1m,装入淹水红壤土,土壤装至离桶口边缘 10cm,将 24 只 PVC 分别插入桶正中的土壤中,PVC 管高出水面 5cm,以防下雨时水溢出 PVC。

(2)土壤标记。从每管中取出土壤 50g,加入放射性活度为 $1.85\times 10^5\text{Bq}$ 的 ^{14}C -DDT,加入化学纯度为 100%的粉剂 DDT 5mg 为载体,使土中 DDT 含量为 5mg/kg,充分混均,铺入原来的管中。

(3)取样与抽提。在处理后的 0,7,14,21,28,42,56,86,116,176 和 236 天,随机完整挖取土壤管 2 只,将土柱推出,分成等重的上、下 2 层,分别充分混均匀后,取 10g($\times 2$)测含水量。取 20g($\times 2$)在索氏抽提器中用甲醇抽提 4h,抽提液浓缩并定容至 10ml^[11,12]。

(4)测量。TLC 和 ARG:取 1ml 上述浓缩液 1ml 加闪烁液 9ml,在 FJ-353 液体闪烁计数器(LSC)中测量放射性活度(dpm)。在处理后第 14,28,56,116 和 236 天取样点,浓缩后的甲醇抽提液进一步浓缩后,于分液漏斗中用 20ml 正己烷萃取($\times 3$)。合并萃取液并浓缩到 2ml 后,在硅胶 GF254 薄板上点样,在正己烷溶液中与各种标准化合物展开。展开后的薄板经 ARG,确定放射性代谢物斑点,然后将相应斑点刮入闪烁瓶中,加闪烁液 10ml,在 LSC 中测定 dpm,确定代谢物的含量。试验期间有关气象资料见图 1,2。

2 实验结果

2.1 DDT 在旱地土壤中的残留和转化动态

(1) DDT 在土壤中的残留和消失等特性由图 3 可见。由于淋溶、降解和挥发等作用,DDT 的残留量随时间增加而不断减少(图 3A),经 236 天,DDT 的总残留量为 46.63%;其中可溶态 DDT 为 37.07%,也是随时间增长而递减(图 3B);转化为结合态为 9.61%,占 DDT 总残留量的 20.5%,其特点是随时间增加而有所增加(图 3C)。在土柱下层中 DDT 残留量很少,只有 7%,转化为结合态的也很少,占 0.9%。

表 1 是 DDT 在旱田土壤中消失的动力学分析,在整个试验观察过程中(236 天),

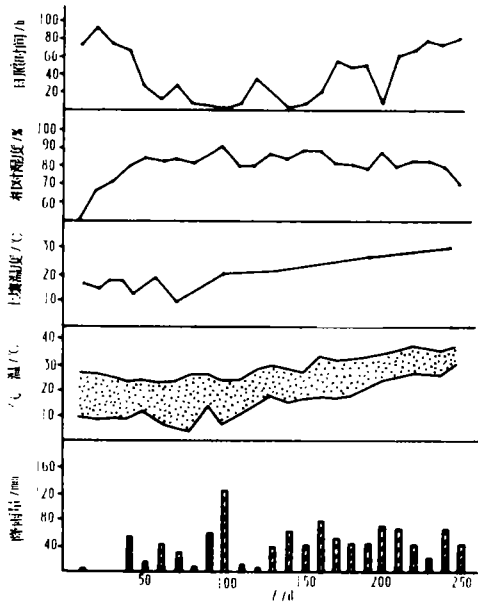


图 1 旱地大田试验期间的气象条件

Fig. 1 Meteorological data of test period in unflooded fields

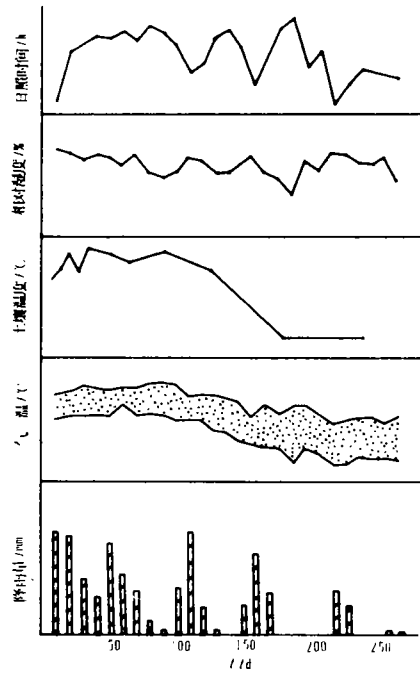


图 2 淹水大田试验期间有关的气象条件

Fig. 2 Meteorological data of test period in flood fields

DDT 消失的衰变常数是 $3.228 \times 10^{-3}/d$, T_{50} 为 215 天, 经 236 天以后, 仍有 46.68% 的 DDT 残留在土壤中, 消失率为 53.32%.

表 1 DDT 在旱田土壤中消失的衰变常数、半衰期和相关系数

Tab. 1 Decay constant and half life and correlation coefficient of DDT disappear in unflood field

时间 t/d	衰变常数 $K \times 10^{-3}$	半衰期 t/d	回归方程	r^* $Y=c \quad x=t$
0~56	5.730	120.9	$c=61.49-0.246t$	-0.915
57~116	1.625	426.5	$c=62.91-0.226t$	-0.742
117~176	1.613	429.6	$c=64.76-0.200t$	-0.983
177~236	4.111	168.6	$c=65.33-0.192t$	-0.999
0~236	3.228	214.7	$c=63.87-0.213t$	-0.956

* r 在 $\alpha=0.01$ 水平上显著

在试验的最初阶段(前 56 天), DDT 的消失率大, $K=5.730 \times 10^{-2}/d$, T_{50} 为 120.9 天. 回归方程 $c=61.49-0.246t$ 的相关系数 $r=0.915$, 在 $\alpha=0.01$ 水平上显著, 呈正相关.

(2) DDT 在土壤中的代谢物, 经 LSC 测定和 ARG 鉴定, 结果见图版 1 和表 2, 代谢物的 p, p' -DDD 在处理 14 天出现, p, p' -DDA 处理后 28 天出现, 含量分别占 3.27% 和 5.53%, 随后不断增加, 至 236 天时, p, p' -DDD 的含量为 22.27%, p, p' -

增加的总残存量随时间增
 速而显著地土壤残留量
 有着第3次收获时总残存量
 为56.7%, 40.1%, 40.1%
 和32.3%, 25.6%和
 20.3%。其中在残存量很
 少, 其第3次收获时总残
 存量分别为2.3%, 2.3%和
 2.3%。

表 3 通过动力学分析说明 DDT 在水田土壤中的消失规律. 在试验的前阶段中, DDT 的消失率很大, 0~56 天, $K=9.823 \times 10^{-3}/\text{天}$, T_{50} 为 70.5 天, 在整个试验观察过程中(236 天), 可溶性 DDT 消失的衰变常数是 $4.303 \times 10^{-3}/\text{天}$, T_{50} 为 161.1 天.

表 3 DDT 在水田土壤中消失的衰变常数、半衰期和相关系数

Tab. 3 Decay constant and half life and correlation coefficient of DDT disappear in flood field

时间 t/d	衰变常数 $K \times 10^{-3}$	半衰期 t/d	回归方程	r^* $Y=c \quad x=t$
0~56	9.823	70.5	$c=87.43-0.395t$	-0.9204
57~116	11.377	60.9	$c=103.35-0.619t$	-0.9325
117~176	—	—	$c=76.25-0.238t$	-0.7874
177~236	2.770	250.2	$c=69.69-0.145t$	-0.9985
0~236	4.303	161.1	$c=76.62-0.243t$	-0.8145

* r 在 $\alpha=0.01$ 水平上显著

3 讨 论

据报道 DDT 在温带环境中有很长的残留期, DDT 消失一半的时间达 2.3~30 年^(9,13,14), 但在印度、泰国、巴基斯坦、美国等的热带、亚热带土壤环境中, DDT 的半衰期很短. 据 Samuel T 等报道⁽⁶⁾, 在印度 Delhi 地区, 夏季雨季(Monsoon)和冬季处理的大田试验中, DDT 在土壤中消失一半的时间是 234~317d; 试验初期 DDT 消失最快, 在试验的前 60d, DDT 的 T_{50} 分别为 60 天、90 天和 120 天. 我们在广州亚热带环境条件下, 实验结果也表明, DDT 在土壤中的消失也很快, 在旱地土壤中消失一半的时间是 215 天, 在水田土壤中消失一半的时间更短为 161 天, 试验初期 DDT 消失得更快, 旱田中, 在前 56 天的 T_{50} 为 121 天, 水田中, 前 56 天的 T_{50} 为 71 天. 亚热带地区温度高, 太阳紫外线辐照强, 日照时间长, 土壤生物复杂, 加速了 DDT 的挥发作用和光、热的分解(图 1, 2). 这与其他亚热带国家和地区的研究结果一致^(6~14).

试验结果还表明, DDT 在土壤中的残留主要在表层中, 经 236 天, 旱田中土柱上层 DDT 残留量为 39.74%, 占总残留的 85% 以上, 而土柱下层中 DDT 残留仅为 6.94%. 在水田中, DDT 在上层残留为 64.75%, 占总残留量的 98%, 下层仅为 1.51%, 占总残留的 2%. 试验期间降雨量很大, 旱田试验 236 天一共降雨量 1055.3(mm), 水田试验 694.2(mm)(图 1, 2). 这说明尽管广州地区亚热带环境有多雨的特点, 但 DDT 因淋溶等可移性而引起的损失却很少.

DDT 在土壤中残留还以不同形态存在, DDT 在土壤中能缓慢地转化为不可溶的结合态形式残留, 经 236 天旱田中 DDT 转化为结合态的残留量占总残留量的 20.58%. 通过代谢物的 TLC 和 ARG 分析验证, DDT 因降解而消失的量较大, 旱田中降解物 DDD 和 DDA 在第 28 天的含量占总残留量的 24.76%, 到 236 天达到了 39.19%. 说明 DDT 在土壤中的降解(分解)消失是重要的, 其原因可能为土壤微生物的脱卤素等作用和在太阳紫外辐射下, DDT 进行光反应和光解作用有关^(3,6~9).

参 考 文 献

- 1 郭敦成编著. 农药毒理及其应用. 武汉:湖北科学技术出版社,1987. 149~154
- 2 张宗炳编著. 杀虫药剂的分子毒理学. 北京:农业出版社,1987. 31~40
- 3 威尔金逊 C F(美). 杀虫药剂的生物化学和生理学. 北京:科学出版社,1985. 185~188, 377~396
- 4 农明珠等编著. 农业环境的污染和保护. 北京:中国青年出版社,1980. 99~108
- 5 农逸农等编. 农业与环境. 北京:化学工业出版社,1988. 31~56
- 6 Agarwar H C, Pillal M K K. Persistence and binding of DDT and gamma-HCH in a sandy loam soil under field conditions in delni. India Pestic Sci. 1988. 22:1~15
- 7 Chapman R A, Tu C M, Harris C R. Biochemical and chemical transformations of phorate, phorate sulfoxide and phorate sulfone in natural and sterile mineral and organic soil. Econ Entomol. 1982. 75:112~117
- 8 Sleicner C A, Hopcraft J. Persistence of pesticides in surface soils and relation to sublimation. Environ Sic Technol. 1984. 18:514~518
- 9 Guenzi W D, Deard W E. Volatilization of lindane and DDT from soil. Soil Sci. Am Proc. 1970. 34:443~447
- 10 Talekar N S, Sun L T, Lee E M et al. Persistence of some insecticiaes in subtropical soil. J Agaic Food Chem. 1977. 25:348~332
- 11 Searierski M, Helrich K. Separation, identification, and measurement of DDT and its metabolites. J Assoc Offic Anal Chemists. 1967. 50:627~633
- 12 Kearney P C, Kontson A. A simple system to simultaneously measure volatilization and metabolism of pesticides from soils. J Agric Food Chem. 1976. 24:426
- 13 Nash R G, Woolson E A. Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. Sci. 1967. 924~927
- 14 Beyer W N, Cish C D. Persistence in earthworms and potential hazards to birds of soil applied DDT, dieldrin and heptachlor. J Appl Ecol. 1980. 17:295~307

Residue and Fate of DDT in Subtropical Soils

*Liu Zhensheng***Lin Haibo*

Abstract Residue and rate of DDT in subtropical environment were studied by radionuclear tracing. The results obtained were as follows. Loss rate of DDT was rapidly increased under the subtropical field conditions in Guangzhou. After 236 days, the loss rate of DDT in unflood field was 53.32%, with T_{50} 215 days, while in flood field that

* Department of Biology, Zhongshan University, Guangzhou 510275

was 63.78%, with T_{50} 161 days. In under layer of PVC was very little DDT with 6.94% in unflood field and 1.51% in flood field respectively. The extractable DDT residues following winter treatment in unflood field were analysed for degraded products by ARG and TLC. The remained residues were p, p' -DDD, which appeared at 14th day after treatment, and p, p' -DDA, which appeared at 28th day after treatment). Both of them increased with the time.

The results showed that the disappearance of DDT in subtropical environment was mainly due to biodegradation and volatilize, which were raised by the more intensive solar radiation, higher soil temperature, fewer organic matters in soil and the complex microbiology in soil.

Keywords DDT, DDD, DDA, TLC, ARG, subtropical environment

· 简 讯 ·

本刊论文被引频次位于高校学报前列

据《中国科技期刊研究》1994年第2期刊登的中国科学院文献情报中心“中国科学引文数据库课题组”统计发表的资料,中山大学学报(自然科学版)入选“中国科学引文数据库综合类核心期刊”。该课题组公布的综合类核心期刊共22家,名单及排序如下。

中国科学引文数据库综合类核心期刊(1989~1991)

序次	刊名	被引频次				序次	刊名	被引频次			
		1989	1990	1991	89~91			1989	1990	1991	89~91
1	科学通报	977(1)	1038(1)	1099(1)	3114	12	兰州大学学报	104(7)	96(8)	88(13)	288
2	中国科学 B 辑	399(2)	511(2)	561(2)	1471	13	中山大学学报	86(13)	91(10)	91(12)	268
3	中国科学 A 辑	289(3)	330(3)	400(3)	1019	14	北京大学学报	90(11)	93(9)	66(18)	249
4	厦门大学学报	157(5)	152(4)	134(7)	443	15	自然杂志	76(14)	68(16)	73(16)	217
5	中国科学	183(4)	141(5)	98(11)	422	16	复旦学报	73(15)	59(20)	78(14)	210
6	Chin. Sci. Bull.	88(12)	72(13)	216(4)	376	17	四川大学学报	66(16)	52(21)	76(15)	194
7	Sci. China. Ser. A	95(10)	70(14)	206(5)	371	18	浙江大学学报	60(19)	70(14)	59(19)	189
8	南京大学学报	119(6)	106(7)	109(8)	334	19	中国科学技术大学学报	52(-)	78(12)	55(21)	185
9	武汉大学学报	97(9)	111(6)	98(10)	306	20	北京师范大学学报	55(20)	47(22)	67(17)	169
10	吉林大学自然科学学报	101(8)	91(10)	104(9)	296	21	杭州大学学报	53(22)	61(18)	47(-)	161
11	Sci. China. Ser. B	63(18)	63(17)	168(6)	294	22	华东师范大学学报	39(-)	61(18)	58(20)	158

注:括内的数字表示该刊在当年被引频次的序次

(张楚民)