

参 考 文 献

- [1] Faust, S. J. and J. V. Hunter. *Organic Compounds in Aquatic Environments*, p. 26. New York; Marcel Dekker, 1971.
- [2] Pagenkopf, G. K., *J. Fish. Res.*, **31**, 462 (1974).
- [3] Davies, P. H., *Water Research*, **10**, 199 (1976).
- [4] 彭安、王文华, *环境科学学报*, **2**(3), 214 (1982).
- [5] Florence, T. M., *Water Research*, **11** (8), 681 (1977).
- [6] 王稔华等, 第二松花江环境科学论文集, 53 页, 吉林人民出版社, 1982 年.
- [7] 吴敦虎等, *分析化学*, **13**(4), 304 (1985).
- [8] 王仁萍等, 第二松花江环境科学论文集, 79 页, 吉林人民出版社, 1982 年.

利用微宇宙土芯研究六六六在环境中的动向

王 寿 祥 徐 寅 良

(浙江农业大学原子核农学研究所)

研究农药在环境中的行为与去向, 是评价农药安全性的重要依据; 对于六六六, 虽已停用, 但弄清它对环境的影响和危害仍具有现实意义。

放射性核素示踪技术是进行这方面研究的重要而有效的手段。国外从事类似目的的研究, 往往采用小型的模拟生态系统^[1-3]。1983 年我们利用类似的模拟系统——微宇宙土芯模拟装置初探了六六六在土壤、淋溶水、水稻植株、空气等农业环境因素中的迁移、消失和残留规律; 1984 年正式进行了这种试验。这就为进一步评定六六六对农业环境的影响提供了科学依据。

材 料 与 方 法

一、试验材料及装置

利用华家池小粉土 (pH 5.0, 有机质含量 1.66%)、金华红黄壤 (pH 4.9, 有机质含量 1.75%)、绍兴青紫泥 (pH 5.5, 有机质含量 3.04%) 栽种水稻; 将一定量的 ¹⁴C-六六六溶液拌土撒施于如图 1 所示的模拟装置中。

在内径为 5 cm、锥度为 0.031 的特制玻璃管中, 分别装入 249.0 g 风干的华家池小粉土、金华红黄壤及绍兴青紫泥, 且每种土壤

各装三套, 即三个重复; 玻璃管底部用带孔的有机玻璃片承托, 将装入的试验土壤小心压实, 然后灌水湿润、浸没, 以备种植水稻。

二、试验方法

于 1984 年 9 月 25 日上午插秧。每只试验装置插三株水稻秧苗 (二九青), 并按大田标准施下基肥: 0.1g 过磷酸钙, 0.05 g 硫酸钾及 0.1g 硫酸铵。一周后转活并返青, 于 10 月 4 日按图 1 接好管道 (装置的主体部分皆系磨口连接), 并按土壤中 ¹⁴C-六六六 4ppm 含量标记: 所用 ¹⁴C-六六六苯液比活度为

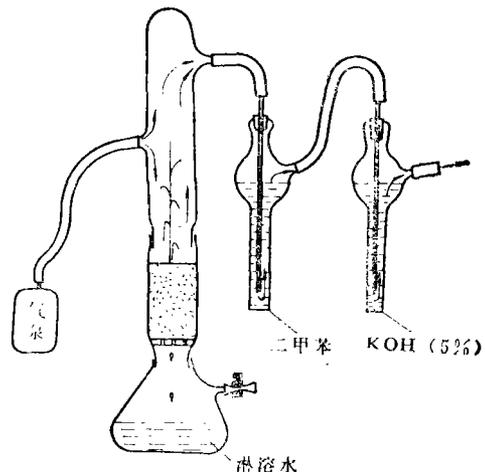


图 1 微宇宙土芯装置

1.956 $\mu\text{Ci/ml}$, 浓度为 $1.341 \times 10^3 \mu\text{g/ml}$, 即 $3.239 \times 10^3 \text{dpm}/\mu\text{g}$, 于是每只装置标记材料的总活度为 $3.239 \times 10^6 \text{dpm}$. 因此, 每只装置应取 0.7458 ml, 即 745.8 μl 的 ^{14}C -六六六苯液; 随即将其拌入 1.0 g 相应的土壤中, 待苯挥发后均匀撒施于试验装置中, 罩上玻璃罩, 开始通气.

整个试验装置的空隙体积 (除去土壤) 约 $1 \times 10^3 \text{cm}^3$, 用气泵作约 $(1 \sim 1.5) \times 10^2 \text{cm}^3/\text{min}$ 的流量 (事先用 LZB 系列玻璃转子流量计调好流量后, 便固定气泵的通气量) 连续通气, 并使已通过水稻、土壤的空气再通过装有二甲苯 (吸收 ^{14}C -六六六) 及 5% KOH 溶液 (吸收 ^{14}C -六六六分解后产生的 $^{14}\text{CO}_2$), 最后排至室外.

淋溶水用三角瓶接收.

本试验在玻璃房中进行. 试验期间气温在 $14^\circ\text{C} \sim 28^\circ\text{C}$ 范围 (不多时间在 30°C 以上). 整个试验过程土壤保持淹水状态. 如此进行 20 天, 于 1984 年 10 月 24 日结束通气试验, 取出水稻植株, 小心推出土芯, 并按 2cm 分段截取 (整个土芯高 11 cm, 分截成五段, 最后一段 3 cm), 然后将它们在 40°C 左右的恒温箱中烘干. 二甲苯、KOH 吸收液及淋溶水分别用量筒量出相应的体积, 其中二甲苯、KOH 皆定容至 25.00 ml; 接收到的淋溶水 250 ml 左右, 故其平均淋溶速率约 0.5 ml/h, 淋溶速率的大小可通过底座三角瓶旁边出口橡皮管调节 (见图 1).

三、样品制备、测量及数据处理

将烘干的水稻植株称量后用高速磨粉机磨碎, 土壤用研钵磨细 (20 目过筛). 土壤 (每段取三个重复) 和水稻植株皆在索氏抽提器上用 50 ml 丙酮于 85°C 左右水浴上抽提 8 h, 然后用石油醚 (沸程 $60 \sim 90^\circ\text{C}$)-水在 60 ml 分液漏斗中萃取、分离, 并将水相与有机相 (石油醚相) 各定溶至 10.00 ml.

土壤抽提液皆各取 1.00 ml, 水稻植株有机相取 0.20 ml (三个重复), 水相取 1.00 ml,

各移入装有 10 ml 相应闪烁液的测样杯中于“LKB1217”液闪仪上测定, 整个测量数据皆自动打印输出, 由此得出各可溶态的活度:

$$A = k \frac{aM}{m\eta} \quad (1)$$

式中 a ——测样的净活度 (打印输出的 dpm 数减去本底的 dpm 数), dpm; m ——抽提样品量, g; M ——样品总量, g; η ——样品的回收率; k ——抽提液量与取样量的比值; 此外, 由于标样及测样系在同一仪器及完全相同的条件下测量, 这就免除了测不同样品时仪器效率之间的误差.

测量的相对标准偏差皆在 5% 以下.

抽提和测定表明, 土壤及水稻植株中六六六的残留物明显地分为可溶于丙酮-石油醚的可溶态和不溶态 (或结合态). 土壤中 ^{14}C -六六六结合态用干粉法于 G-M 计数器上测定, 每段土壤取三个重复. 方法是: 在底面积为 3cm^2 的不锈钢测样皿内均匀铺入 200.0 mg 抽提过的土壤以制成无限厚; 土壤的饱和自吸收厚度取为 $30 \text{mg}/\text{cm}^2$, 饱和自吸收率为 90%, 由此可求出所测土壤六六六结合态的活度:

$$A = \frac{n_a M}{m\eta_1\eta_2} \quad (2)$$

式中 n_a ——测得的净计数率, cpm; M ——相应一段土壤的质量, g; η_1 ——仪器效率, 所用仪器 $\eta_1 = 6.9\%$; m ——达无限厚时样品的质量, 对 ^{14}C - β^- 粒子, $m = 3 \times 30 = 90 \text{mg}$; η_2 ——测得的样品活度的百分数, 在这里,

$$\eta_2 = (1 - 0.9) = 0.1,$$

即 10%; 平均值的相对标准偏差一般在 20% 以下.

水稻植株的结合态用燃烧法测定: 取 25.00 mg 草渣, 加上适量的助燃剂, 用擦镜纸包好, 放入特制的吊篮中, 并将吊篮移入三角烧瓶, 充入过量氧气, 塞紧橡皮塞, 用高频火花发生器点燃, 待样品烧尽迅即置于冰水中, 稍许, 取出, 用 10 ml 注射器注入 10.00 ml 燃

烧用闪烁液, 间歇摇动燃烧瓶, 约过 1h, 吸出 8.00 ml 样品于“LKB1217”液闪仪上测定。同样, 各数据自动打印输出, 此时活度的计算按 (1) 式进行, 测量的相对标准偏差亦控制在 5% 以下。

淋溶水, 二甲苯及 KOH 吸收液分别吸取 2.00 ml、1.00 ml、1.00 ml 各移入盛 10 ml

相应闪烁液的测样杯中于“LKB1217”液闪仪上测量, 测量条件、偏差的控制同上。各相应活度按下式求出:

$$A = ka \quad (3)$$

这里 a ——测样的净活度, dpm; k ——样品总体积与测样体积之比。

本试验所用各闪烁系统的配方如表 1 所

表 1 本试验所用闪烁液配方

| 闪烁剂或溶剂量 类别 | 闪烁剂或溶剂 | | 苯 (g) | 加至 1000 ml 之溶剂体积 (ml) |
|---------------|-------------------|-------------------------|-------|-------------------------------|
| | 第一闪烁剂 (ppp)(g) | 第二闪烁剂 (popop) (g) | | |
| 酯溶性闪烁液 | 5 | 0.4 | / | 甲苯 700, 甲醇 300 |
| 水溶性闪烁液 | 5 | 0.4 | 50 | 二氧六环 1000 |
| 燃烧用闪烁液 | 5 | 0.4 | 50 | 甲苯、甲醇、乙醇胺各 312.5, 乙二醇乙醚 62.5* |

* 甲苯: 甲醇: 乙醇胺: 乙二醇乙醚 = 1:1:1:0.2 (V/V)。

示。

所有样品在测出其活度之后便不难计算出六六六的残留量 (μg) 或残留浓度 (ppm)。

结 果 和 讨 论

一、六六六在土壤、水稻中残留量及在淋溶水等吸收液中的含量

所得结果见表 2。

可见, 六六六在各部分中的总残留量是颇有差异的。其中, 土壤中的残留量最高: 平均约 600~700 μg , 为标记量的 60%~70%: 小粉土平均为 628.23 μg , 约占标记量 62.8%; 红黄壤平均为 640.84 μg , 占 64.1%; 而青紫泥平均为 711.04 μg , 占 71.1%。其次, 二甲苯捕集到的六六六挥发量平均分别为 49.51、71.12 和 53.92 μg , 约为标记量的 5.0%、7.1% 和 5.4%。水稻植株中六六六比残留量分别为 41.66、35.89 和 32.23 $\mu\text{g/g}$, 约为标记量的 4.2%、3.6% 和 3.2% (残留量则约为 3%)。而经 11 cm 土层收集到的淋溶水中六六六的平均含量皆在 0.1 ppm 以下, 最高不到标记量的 2%。至于 KOH 捕集到的六六六分解产生的 $^{14}\text{CO}_2$, 平均也都在 1 μg 以下, 即不到

标记量的 0.1%。

另一方面, 如果从残留浓度 (ppm) 看, 则水稻植株中最高: 小粉土种植的水稻植株平均为 41.66 ppm, 红黄壤平均为 35.89 ppm, 青紫泥平均为 32.23 ppm, 即小粉土种植的水稻植株残留浓度最高, 红黄壤次之, 青紫泥最低。这是由于小粉土对农药吸附力较弱, 而易于被作物吸收之故^[4]。其次, 不同土壤的残留浓度亦不同: 小粉土平均为 2.53 ppm, 红黄壤平均为 2.60 ppm, 而青紫泥则为 2.89 ppm, 即青紫泥平均残留浓度最高, 这是因为土壤中农药的残留量与土壤的类型、结构、有机质含量及 pH 值等有关^[4,5], 青紫泥的有机质含量高而 pH 值低, 这都有利于农药的蓄积。

由此可以认为:

1. 六六六在环境中主要滞留于土壤, 但水稻植株中的残留浓度是极高的, 而淋溶水带走很少, 因此, 六六六对地下水的污染不造成威胁。

2. 六六六在土壤中的残留量因土壤而异, 主要取决于土壤的结构、有机质含量等理化性质; 就所作的三种土壤, 绍兴青紫泥残留

量最高, 华家池小粉土最低, 这正是所预期的。

3. 六六六因挥发而可能造成的对环境空间的污染是不可忽视的。

二、不同形态六六六残留物的残留量

六六六可溶态与结合态残留物的测定结果如表 3 所示。

由表可见, 土壤中六六六可溶态残留物浓度平均约为 1.8~2.4 ppm; 其中青紫泥平均为 2.36 ppm, 红黄壤与小粉土分别平均为 2.13 和 1.84 ppm, 即青紫的六六六可溶态残留物含量最高, 小粉土最低, 它们各占相应土壤中总残留量的 72.7%、81.9% 和 81.7%; 结合态的情况则刚好相反。

水稻植株中, 可溶态残留物浓度分别为 31.99 ppm、27.27 ppm 和 22.34 ppm, 小粉土水稻植株最高, 青紫泥的最低; 结合态的残留物浓度在 9~10 ppm 之间。

三、六六六的残留量与土壤深度的关系

不同土层中六六六的残留量如表 4 所示。

表中所列材料表明, 各层土壤对六六六的吸附和蓄积能力的差异是很大的。

首先, 六六六大部分残留在表层 (第 1 段, 即 ≤ 2 cm 段) 土壤, 这正是六六六低的水溶性之故。小粉土表层土壤的残留浓度平均为 8.84 ppm, 红黄壤和青紫泥平均分别为 10.32 和 11.53 ppm。不难得知, 它们各占整个土壤的残留浓度分别平均为 68.0%、73.4% 和 75.0%; 并且, 表层土壤六六六的残留浓度比最下层 3 cm 的残留浓度高得多, 它们各自的比值分别为 21、28 和 64。这表明, 六六六主要滞留于土壤表层, 这对农业环境的影响应予充分注意。当然, 如果深耕, 将表层土壤翻到下层, 则可大大减轻六六六对土壤污染的威胁。

试验表明, 六六六的残留浓度与土壤深度密切相关; 同时, 分析指出, 残留浓度的变化不仅与土壤深度有关, 而且与残留浓度本身的大小有关, 这种关系可表述如下: 残留浓度对土壤深度的变化率与残留浓度近似地成正比。若以 c 表示残留浓度, x 表示离表

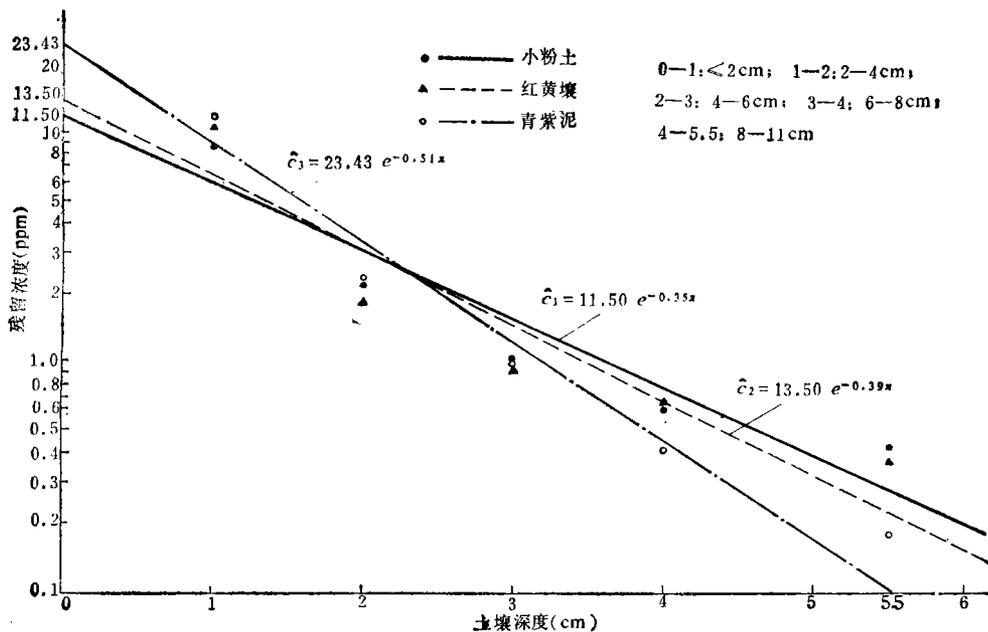


图 2 土壤中六六六残留浓度与土壤深度的关系

层土壤的深度,并令比例系数为 μ , 那么, 其解析式可表示为:

$$\frac{dc}{dx} = -\mu c \quad (4)$$

等式右边“—”号表示残留浓度随土壤深度增加而降低。于是便得残留浓度与土壤深度间的积分形式:

$$c = c_0 \exp(-\mu x), \quad (5)$$

式中 c_0 为 $x = 0$ cm 时的残留浓度, 其余符号同前。

(5) 式表明, 六六六残留量随土壤深度增加而按指数规律降低; 若将 (5) 式化为直线形式, 便得小粉土、红黄壤、青紫泥的残留浓度与土壤深度间的回归方程, 相应为:

$$\left. \begin{aligned} \hat{c}_1 &= 11.4953 \exp(-0.3482x); \\ \hat{c}_2 &= 13.4969 \exp(-0.3858x); \\ \hat{c}_3 &= 23.4317 \exp(-0.5136x). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

它们的相关系数分别为

$$\begin{aligned} r_1 &= -0.7793, \quad r_2 = -0.7364, \\ r_3 &= -0.7666; \end{aligned}$$

可见, 六六六在土壤中的残留浓度与土壤深度间呈显著负相关(见图 2)。

由所得的 μ 值不难求出各自的半残留浓度的土壤深度, 即残留半深度 $d_{1/2}$:

$$d_{1/2} = \begin{cases} 1.9906 \text{cm}, & c_1 = \frac{1}{2} c_{01}; \\ 1.7966 \text{cm}, & c_2 = \frac{1}{2} c_{02}; \\ 1.3496 \text{cm}, & c_3 = \frac{1}{2} c_{03} \end{cases}$$

这里 c_{0i} 为相应土壤 $x=0$ cm 时的残留浓度。

也不难求得三种土壤相互间残留浓度相等时的土壤深度或等残留深度 d_0 :

$$d_0 = \begin{cases} 4.2686 \text{ cm}, & c_1 = c_2; \\ 4.3059 \text{ cm}, & c_1 = c_3; \\ 4.3161 \text{ cm}, & c_2 = c_3. \end{cases}$$

可见, 三种土壤的等残留深度近于常数, 在我们试验的条件下, d_0 位于第 3 段土芯 (4~6 cm) 的表层内。

参 考 文 献

- [1] Lichlenstein, F. P. et al., *J. Agric. Food Chem.* **22**, 991 (1974).
- [2] Po-Yung Lu et al., *J. Agric. Food Chem.* **23**, 967 (1975).
- [3] 陈子元等,《核技术及其在农业科学中的应用》,科学出版社,第 584 页,1983 年。
- [4] 日本环境厅水质保护局土壤农药课编, 许泳峰译:《农药污染》,第 38 页,农业出版社,1983 年。
- [5] 同 [3], 第 572 页。



• 环境信息 • 以微生物降解废润滑油促使重金属溶解的研究

西方各国润滑油的产量约占总炼油量的 1—2%。1980 年仅美国就产生了 900 多万吨废润滑油(下简称“废油”),散入环境中者过半。

废油是一种很危险的污染物,它还包含苯并(a)芘这类致癌物质,其浓度可达 22 $\mu\text{g/g}$ 。废油中含有大量重金属,以焚烧方式处置显然不是一种好办法,因为重金属要因之逸散到大气中去。近年来有些学者研究以生物降解法处置废油。

瑞士的生物学家把掺有不同数量的(过滤的或未过滤的)废油及新润滑油为培养基以培养荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*),发现该细菌的生长显然不受含量高、毒性强的铅、锌、铜、铬、镍、镉等重金属的影响。在各组实验中,除铅外其他重金属

都有转变为液相的现象。这种现象随细菌生长的停止而延缓乃至停止,而在无该细菌的培养基上,重金属却没有这种液化现象,足见这与细菌生长有关,可能该细菌产生某种螯合物使这些金属转为可溶性。该细菌通过同化、吸收和沉淀可有效地固定重金属,尤其是镍和镉,并加以富集。细菌生长 8 天后,废油中 10—35% 的重金属即被固定。

重金属被固定后毒性降低。但如转变为液相后则增加了活性和毒性,这对于环境有重大影响,因此以微生物降解法处理废润滑油要慎重考虑。

张良摘译自 *Sci. Total Environ.*, **52**(1/2), 109—121(1986)