

旱地和淹水土壤中 DDT 的降解及 DDMU 和 DDMS 的形成趋势

安琼,董元华,魏峰,王辉,梁潘霞
(中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008)

摘要:在水稻和黑麦草 2 种栽培条件下,研究了新施入土壤中的工业 DDT 及微量老化残留 DDT 的降解,以及二级降解物 DDMS 和 DDMU 的形成动态.结果表明,DDT 在旱地土壤中降解缓慢,其一级降解物 DDE 和 DDD 检出量略有增加,二级降解物 DDMU 和 DDMS 的形成极为有限,到试验终止时(黑麦草生长 128 d)二者检出量仅为 $20\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. DDT 在淹水土壤中可迅速降解,84 d 后 DDT 残留量仅为施入量的 2% 左右,维持在 $70\sim 80\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的水平;随 DDT 的降解,其一级降解物 DDD 检出量增加,在第 84 d 达峰值,DDD 检出量的峰值与 DDT 的谷值时间基本吻合;同时 DDMS 和 DDMU 检出量也明显增加,在 84 d 时达到峰值,分别为 28 和 $115\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.未发现不同土壤条件对微量老化残留 DDT 降解动态或降解物形成产生影响.因此,淹水条件极利于新施入 DDT 在土壤中的降解并形成 DDMS,但不能通过改变土壤水分条件来促进老化残留 DDT 降解.

关键词:形成动态;DDMS; DDMU; 旱地;淹水土壤
中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2794-06

Dynamics of DDMS and DDMU in Soils Under Rice and Ryegrass Planting

AN Qiong, DONG Yuan-hua, WEI Feng, WANG Hui, LIANG Pan-xia
(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Dynamics of DDMS and DDMU in soils with DDT application under rice and ryegrass planting by pot experiment in greenhouse was conducted. Results show that DDE/DDD is slightly increased, and only about $20\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ DDMU or DDMS could be found in ryegrass soil at the end of the experiment. However, the DDD, DDMS and DDMU are formed very rapidly in rice soil. By the 84th day of the experiment of rice planting, DDT residue is $70\sim 80\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, about 2% of the concentration added at the first of the experiment, meanwhile, concentrations of DDD, DDMS and DDMU are increased to the highest level. Concentration of DDMS and DDMU is detected at 28 and $115\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively. On the other hand, above phenomena are not observed in the aged DDT of soils, which implies that submerging could increase degradation of DDT added newly to DDD and DDMS/DDMU, but not for the aged DDT of soils.

Key words: dynamics; DDMS; DDMU; dry soil; submergic soil

p, p' -DDT [1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis-(p -chlorophenyl)ethane]具有高持留性、广谱毒性、亲脂性和半挥发性等特点,是最典型的持久性有机污染物(POPs). p, p' -DDT(简称为 DDT,下同)及其降解物 DDE 和 DDD 在各种环境介质包括土壤、水体、空气、植物和动物样品中广泛检出. DDT 在环境中长期持留并易在脂肪中积累的环境及生物毒理学特征,引起人们极大关注^[1~4]. 自上世纪 50 年代开始使用有机氯农药到 1983 年禁止使用,中国共累计施用 DDT 约 $40\times 10^4\text{ t}$,尽管已禁用 20 余年,但在中国农田土壤中仍可检出相当量的 DDT 残留^[5~8];即便在一些发达国家,DDT 污染仍是一个严重的问题^[9]. 人们通过物理或化学手段并配合生物作用已成功地修复含有极高 DDT 残留的污染土壤^[10],但是对于 DDT 残留量较低($\leq\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的农田土壤,在不破坏土壤生产力和生态系统的前提下,通过调节土壤条件促进 DDT 降解,不失为污染农田土壤修复技术的有益

尝试.因此,研究不同土壤条件下 DDT 的降解过程和产物,对 DDT 类污染土壤的修复具有重要意义.

鉴于土壤中 DDT 的降解是涉及生物、化学和物理的复杂过程,众多的因素可明显影响该过程,所以,现有关 DDT 的土壤降解速率的报道值相差极大,有报道说 DDT 在土壤中 2 a 内降解完毕,而另一些研究结果又说这一降解过程长达 15~20 a 甚至更长^[11]. Hitch 等的研究结果是微生物在厌氧条件下可使 DDT 转化为 DDD,在好氧条件下转化为 DDE^[12]. 也有研究者认为 DDT 的降解产物主要是脱氯物 DDE 和 DDD,其降解途径可能是 $\text{DDT}\rightarrow\text{DDE}\rightarrow\text{DDD}$,或者直接从 $\text{DDT}\rightarrow\text{DDD}$ ^[13]. Quensen 等的研究结果证明在厌氧条件下, DDE 在海洋沉积物中可降

收稿日期: 2007-01-12; 修订日期: 2007-03-12
基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805)
作者简介: 安琼(1955~),女,副研究员,主要研究方向为土壤环境科学, E-mail: qan@issas.ac.cn

解成为 DDMU^[14]. 上述研究结果或来自于微生物培养试验或在海洋沉积物检测, 极少涉及栽培条件下土壤中 DDT 的降解, 尤其缺乏研究去探讨二级降解物 DDMS 和 DDMU 的形成. 长江三角洲是中国经济最为发达的地区之一, 水-旱轮作是该地区的最典型的耕作方式, 历史上该地区土壤中有机氯农药 HCHs 和 DDTs (系 DDT + DDD + DDE 之和) 使用量远高于其它地区^[15, 16], 但在有机氯农药禁用 20 余年后, 本地区水稻土中 DDTs 的残留量并不比中国其它地区突出^[5]. 鉴于此, 本研究探讨了 2 种栽培条件(淹水和旱地)对 DDT 在土壤中的降解及二级降解产物

DDMS 和 DDMU 形成动态的影响, 同时了解种植条件对土壤中极低浓度老化残留降解动态的影响.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤于 2004-03 取自位于长江三角洲的常熟(N: 31°42.855', E: 120°43.960'). 土壤为典型水稻土, 采集根层土壤(0 ~ 20 cm), 其理化性质及 DDTs 残留量见表 1. 土样风干, 磨碎, 过 5 mm 筛, 充分混匀, 供盆栽试验用.

1.2 温室盆栽试验

表 1 供试土壤理化性质及 p, p' -DDTs 残留量
Table 1 Physical and chemical properties and p, p' -DDTs residues for tested soil

pH	OM /g•kg ⁻¹	CEC /mol•kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ /g•kg ⁻¹	Al ₂ O ₃ /g•kg ⁻¹	p, p' -DDE /ng•kg ⁻¹	p, p' -DDD /ng•kg ⁻¹	p, p' -DDT /ng•kg ⁻¹
6.39	21.73	16.43	15.06	0.596	11.39	3.55	14.82

供试作物为黑麦草(*Lolium perenneperennial*)和水稻(*Oryza sativa*), 种子购于江苏省农业科学院. 工业 DDT 施入浓度分别为: 0(CK)和 5.0 mg•kg⁻¹, 每种处理设重复 4 个. 准确称取适量工业纯 DDT(其中 DDE、DDD 和 DDT 含量分别为 5%、5%和 75%)溶于丙酮为 DDT 母液. 准确称取 2.5 kg ± 0.05 kg 供试土样置于陶瓷盆钵中, 加入适量化肥, 混匀, 土壤中 N、P₂O₅ 和 K 的施入量均为 1 g•kg⁻¹. 放置过夜, 先取其中约 500 g 土壤, 50 mL DDT 母液均匀撒入其中拌匀, 再混入剩余 2 kg 土壤, 充分混匀. 对照处理加入 50 mL 丙酮. 放置 48 h 使丙酮挥发, 分别灌溉适量水使土壤适应黑麦草和水稻生长. 种植水稻的土壤维持水层超过土表 2 ~ 3 cm, 移栽已育苗 3 周的秧苗; 种植黑麦草的土壤维持土壤水分含量约 20%, 直接播入黑麦草种子. 试验期从 2004 年 5 月底至 10 月中旬, 黑麦草生长 128 d, 水稻 126 d. 试验期间维持土壤各项条件的稳定, 不使用农药. 定期以采样器(内径为 1.0 cm, 长 25 cm)多点采集各盆钵土样, 混匀后取 10.0 ~ 20.0 g 供测试用, 多余土样还回盆钵中.

1.3 降解产物的 GC/MS 鉴定

作物收获后, 分别取施入 DDT 的水旱 2 种土样, 风干磨碎过 60 目筛, 称取 20.0 g 放入滤纸筒, 再置于索氏提取器中, 以 1:1 正己烷/丙酮溶液(体积比)60 mL 浸泡过夜, 提取 6 h, 提取液旋转浓缩至 2 mL, 待柱净化. 底部配有沙芯和活塞的玻璃柱(0.8

cm × 25 cm), 以 20 mL 正己烷湿法装柱, 依次置入 1 g Na₂SO₄、3 g 弗罗里硅土和 1 g Na₂SO₄, 提取物上柱后, 以 50 mL 96:4 正己烷/丙酮(体积比)洗脱, 洗脱液旋转浓缩至 1 mL, 以 GC/MS 测定.

GC/MS 分析条件: Varian 瓦里安 Saturn 2200 离子阱质谱仪, 配有 CP-3800 气相色谱仪, 毛细管色谱柱 CP-Sil 8 low bleed/ms, 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm, 色谱条件: 载气 He, 1 mL•min⁻¹, 进样口 240℃, 进样量 2 μL, 不分流进样; 柱温 110℃, 保持 2 min, 以 12℃•min⁻¹的速度升温至 265℃, 保持 12 min. 离子化模式为 EI⁺, 离子化能量 70 eV, 传输线温 240℃, 离子阱温 240℃, 柱温 110℃, 保持 3 min, 以 12℃•min⁻¹的速度升温至 265℃, 保持 15 min, 扫描质量数范围 80 ~ 500 u, 扫描时间 0.1 s.

1.4 DDT 及其降解物的定量

土样避光风干, 磨碎过 60 目筛待测. 本研究所用方法、材料及测定质量控制与保证措施见文献[5]. 简述如下: 准确称取 10.0 g 土样, 置入滤纸筒再放入索氏提取器中, 用 1:1 石油醚/丙酮溶液(体积比)60 mL 浸泡过夜, 65℃水浴回流提取 6 h. 提取液经 6% Na₂SO₄ 水溶液水洗、H₂SO₄ (98%) 酸化除去杂质、再多次水洗直至 pH = 6.5, 过无水硫酸钠柱干燥, 定容至 25 mL, GC/ECD 测定.

色谱分析条件: Agilent 6890N 气相色谱仪, 配微池电子俘获检测器(GC/μ-ECD), 7683 自动进样系统、色谱工作站. 毛细管柱 HP-5, 0.32 mm × 30 m ×

0.25 μm . 气相色谱仪在样品测试前, 需进行必要的校准、核对和条件化, 并且进标样 5 ~ 7 次, 直到 $\text{RSD} < 5\%$ 后, 开始进行样品测试, 以确保色谱仪的准确性. 工作条件: 载气为 He , 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气高纯氮气, 流速 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量: $1 \mu\text{L}$, 分流进样. 进样口温度 210°C , 检测器温度 320°C , 柱温 165°C , 保持 2 min, 以 $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 265°C , 保持 5 min. 以峰高外标法定量.

本研究所用试剂除正己烷为 HPLC 级, 佛罗里硅土为农残级外, 其它均为分析纯, 石油醚 ($60 \sim 90^\circ\text{C}$) 和丙酮, 经全玻璃装置重蒸; H_2SO_4 (98%); 无水 Na_2SO_4 在马福炉 650°C 烘 4 h, 待冷至常温后, 置于玻璃瓶中密封放置, 供试验用; 以结晶 Na_2SO_4 (分析纯) 配制的 6% Na_2SO_4 水溶液. p, p' -DDT 及其代谢物标准物: p, p' -DDMU 购于 Sigma-Aldrich, 以正己烷逐步稀释成浓度范围为 $1 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 用于制作工作曲线; 含 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 p, p' -DDT 的标液购于中国标准研究所. 因难以获得 p, p' -DDMS 标准物, 借鉴 Schwarzbauer 等^[17] 的方法, 参照 p, p' -DDD 进行定量.

2 结果与分析

2.1 主要降解产物

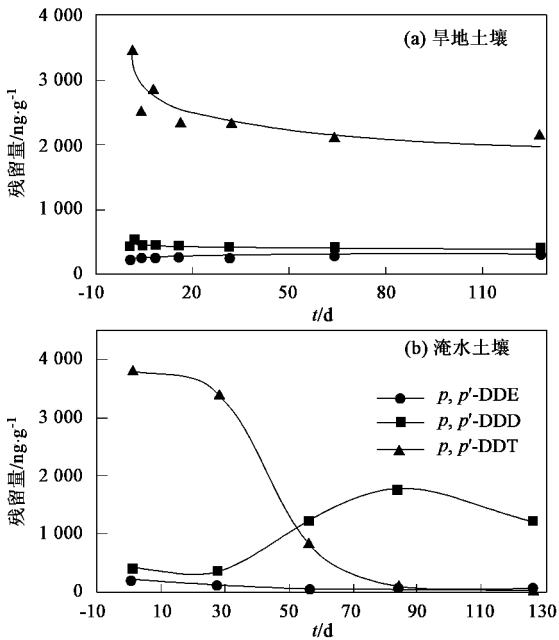
GC/MS 鉴定结果表明, 栽培条件对土壤中新施入的 DDT 所形成的降解产物有明显地影响, 在种植水稻的淹水土壤中, 检出多种降解产物, 除 DDD 和 DDE 外, 还检出 DDMS [1-chloro-2, 2-bis (p -chlorophenyl)-ethan]、DDMU [1-chloro-2, 2-bis- (p -chlorophenyl) ethene] 和 DBP [4, 4'-Dichlorobenzophenone], 其中以 DDD 含量占绝对优势, 其次为 DDMS; 在旱地土壤中, 仅检出少量 DDE、DDD 和极少量的 DDMS 和 DDMU.

2.2 DDT 降解物在土壤中的分布动态

DDT 进入旱地土壤后能较快降解, 16 d 后降解减缓, 直到试验结束时 (128 d), 其残留量一直维持在 $2100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 为其施入量的 69.4%; 在 DDT 残留量降低的过程中, 其一级降解物 DDE 残留量维持微量增加的趋势, 从起始的 $230 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至试验结束时的 $395 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (净增加 $165 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 在初始的 16 d 内, DDD 从起始的 $405 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $494 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 然后缓慢下降, 到试验结束时, DDD 残留量为 $415 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 基本与起始量持平 [图 1(a)]. DDT 进入淹水土壤后, 开始一段时间内 ($< 24 \text{ d}$, 为避免对秧苗成活的影响, 24 d 前淹水土壤未采样), DDT 降

解缓慢, 随后迅速降解, 84 d 后 DDT 残留量仅为施入量的 2% 左右, 维持在 $70 \sim 80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的水平, 远低于旱地土壤中的相应值 [图 1(b)]. 在整个试验期中, 淹水土壤中 DDE 残留量持速降低, 最终为 $41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; DDD 残留量从 28 d 的 $353 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐步增加, 第 84 d 到达峰值 $1777 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 随后下降至 $1315 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, DDD 残留量的峰值与 DDT 的谷值时间基本吻合.

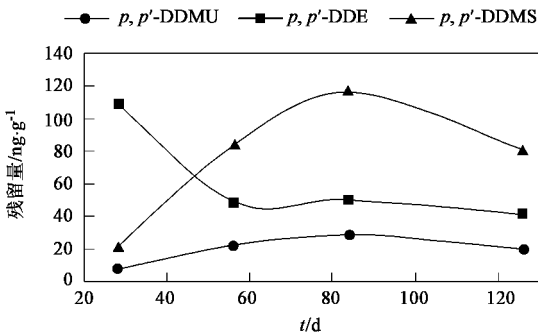
在淹水土壤中, 随 DDT 及其降解物 DDE 残留量



旱地土壤: 工业 DDT 施入量 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 种植黑麦草;
淹水土壤: 工业 DDT 施入量 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 种植水稻

图 1 土壤中 DDT 及其降解产物 DDE 和 DDD 在不同栽培条件下的分布动态

Fig.1 Distribution trend for DDT and its degradation products DDE and DDD in different cultivation conditions

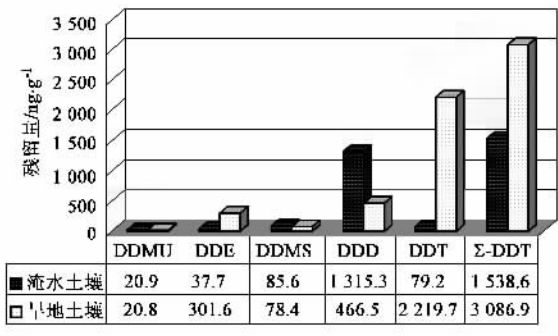


施入工业 DDT $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 种植水稻

图 2 淹水土壤中 DDE、DDMU 和 DDMS 的分布动态

Fig.2 Distribution trend for DDE, DDMU and DDMS in paddy soil

的降低,二级降解物 DDMU 和 DDMS 检出量有所增加,在 84 d 时达到峰值,分别为 28 和 115 ng•g⁻¹(图 2),形成峰值时间与 DDD 吻合.在旱地土壤中 DDMU 和 DDMS 增加极为缓慢,试验前期基本维持在可检出水平,但难以准确定量,到试验终止时二者约为 20 ng•g⁻¹(图 3).



旱地土壤:种植黑麦草,试验周期 128 d;
淹水土壤:种植水稻,试验周期 126 d

图 3 DDT 及其主要降解物在土壤中的残留量
Fig.3 Residues of DDT and its significant metabolites

在水稻和黑麦草的生长期结束后,土壤中 DDT 及其降解产物的分布有明显差异.淹水土壤中,绝大部分 DDT 降解成为 DDD (1 315 ng•g⁻¹),DDT 及其降解物的残留总量(DDD、DDE、DDMU、DDMS 及 DDT 5 种组分残留量之和)为 1 538 ng•g⁻¹,其中 DDD 占有率 > 85%(图 3);而在旱地土壤中 DDT 仍是主要

残留物(2 219 ng•g⁻¹),DDT 及其降解物残留总量为 3 037.6 ng•g⁻¹,几乎是淹水土壤中的 2 倍,其中 DDT 占有率约为 72%(图 3).

2.3 种植条件对土壤中 DDT 及降解物老化残留持留动态的影响

未施工业 DDT 的土壤中所含有的 DDT、DDE 及 DDD 来源于历史上有有机氯农药的田间使用,笔者认定它们为老化残留(aged residues).值得注意的是这些老化残留的降解并未因为土壤种植条件的不同而发生差异,低浓度的老化残留的降解不仅缓慢,而且各种降解物在 DDTs 残留总量中所占百分率出现高度的一致性,可见土壤淹水条件对老化残留有机氯的降解并无明显影响.

3 讨论

DDT 在土壤中的降解是一个涉及生物、化学与物理的复杂过程,水旱 2 种植植条件使土壤处于不同的理化及生物学性状,从而对 DDT 的降解产生重要的影响.在本研究所采用的水旱 2 种栽培条件下,DDT 的降解历程有明显的差异(图 4):在淹水条件下,土壤处于厌氧状态,不仅有利于厌氧微生物的生长,而且由于土壤氧化还原电位的改变促进了 DDT 的还原性脱氯,优先形成 DDD 及一系列还原性脱氯产物,如图 4 中途径(1),直到三氯甲基完全脱氯,再被氧化形成系列氧化物;在厌氧脱氯的同时,DDD

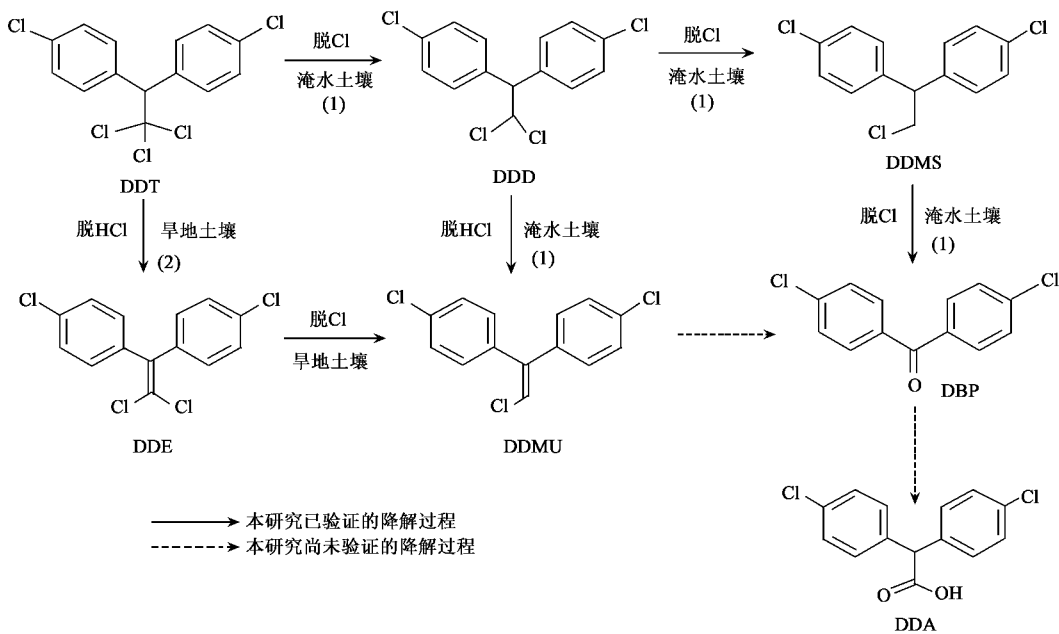


图 4 土壤中 *p,p'*-DDT 在不同栽培条件下的降解过程

Fig.4 Proposed pathway for the degradation of DDT in different cultivation conditions

也可发生脱 HCl 形成 DDMU^[14], 根据 DDMU 和 DDMS 在土壤中的检出量, 可以认定 DDD 脱 HCl 形成 DDMU 的反应速率远小于还原性脱氯, Quensen 认为在海洋沉积物中从 DDD 形成 DDMU 的速率比从 DDE 形成 DDMU 低 3 个数量级. 在旱地土壤中 DDT 主要通过脱 HCl 形成 DDE, 如图 4 中途径(2), 然后还原性脱氯形成 DDMU.

Albert 利用从污染土壤中分离出的 *Cladosporium* sp. 对培养液中浓度为 100 mg/L 的 DDT 进行降解研究时, TLC 分析结果表明降解产物中含有 DBP、DDOH [2, 2-bis (p-chlorophenyl) ethanol] 和 DBH (dichlorobenzhydrol)^[18]. 本研究仅从淹水土壤中鉴定出氧化降解物 DBP, 或许因提取和净化的局限性, 未检出更多的含氧化物. 在淹水土壤条件下, DDT 的还原性脱氯是主要降解反应, 也发生一些氧化反应, 淹水土壤中所固有化学组分如水合铁、锰氧化物在 DDT 降解物的氧化过程中可能起着重要的作用^[19]. 在旱地土壤中, DDT 的降解是一个缓慢的过程, 即可通过脱氯化氢形成 DDE, 也可通过还原性脱氯形成 DDD、DDE 和 DDD 再经还原脱氯, 分别形成 DDMU 和 DDMS, 但是还原脱氯反应速率远低于淹水土壤.

通常土壤微生物种群对外来有机污染物有一个适应期, 在能以外源性污染物为 C 源的种群得到繁殖后, 污染物可迅速降解. 但在旱地土壤中, 未发现这种适应期, DDT 进入土壤后其残留量便开始降低, 或许可代谢 DDT 的微生物在旱地土壤条件下并不能很好地利用 DDT 中的碳源, 而且也不是优势微生物菌群, 导致试验中期后 DDT 的降解极为缓慢, 以至于在试验结束时土壤中 DDT 残留量仍维持相当高水平 ($2\,210.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 与之明显不同的是 DDT 进入淹水土壤后, 初始降解缓慢, 表明具有降解 DDT 的微生物种群(主要为厌氧菌群)活性需要一定时间恢复, 此后 DDT 迅速降解. 同时由于土壤处于还原状况, 其氧化还原电位的改变, 降低了微生物利用 DDT 碳源所需能量, 促进了微生物对 DDT 的利用, 大量形成还原性脱氯产物 DDD. DDD 浓度达到峰值时, DDT 残留量正好降至谷值. DDD 在淹水土壤中还可进一步还原性脱氯形成二级降解物 DDMS, DDMS 形成峰值时间与 DDD 吻合. 无论是一级降解物 DDD 还是二级降解物 DDMS, 在其浓度达到峰值以后, 均呈现明显下降趋势(图 1, 图 2), 可见淹水土壤中 DDD 和 DDMS 均可被进一步降解, 这是 DDT 在水稻田中残留量远远低旱地土壤的根本原因.

Mitra 等用 ^{14}C 标记 DDT 进行的研究^[20] 发现,

DDT 在黑粘土中经过长期降解(18 个月), ^{14}C 标记物的总回收率由起始的 99.9%, 降低到 20.2% (渍水) 和 25.34% (好气), 并且其中大部分为非极性组分, 分别以 DDD(53.9%, 渍水) 和 DDT(64.04%, 好气) 为主. 在长江三角洲地区特有的水旱轮作的种植条件下, DDT 及其非极性降解物如 DDD、DDE、DDMS 和 DDMU 可转化成偏极性的氧化物, 如 DBP、DDOH [2, 2-bis (p-chlorophenyl)-ethanol] 以及 DDA [bis (p-chlorophenyl) acetic acid]. 这些降解物已被 Schwarzbauer 等^[17, 21, 22] 从沉积物中检出. 从分子结构上来看, 这些含氧化合物略偏极性, 因此, 具有比其母体 DDT 大得多的水溶性, 较易于从土壤中淋出, 进入地下和地表水系.

随着 DDT 进入土壤后时间的延长, 不仅残留量降低, 而且 DDT 及其降解物还可与土壤活性组分如土壤有机质、有机-无机复合体相互作用, 形成老化残留, 它们不可能有效地通过改变土壤水分条件来消除.

4 结论

(1) 在旱地土壤中 DDT 降解缓慢, 直到试验结束时 (128 d), 其残留量一直维持在施入量的 69.4%; 在 DDT 残留量降低的过程中, 其一级降解物 DDE 检出量略有增加, DDD 先少许增加后又缓慢下降. 二级降解物 DDMU 和 DDMS 增加极为缓慢, 到试验终止时二者约为 $20\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

(2) 在淹水土壤中, 开始一段时间内 (< 24 d), DDT 降解缓慢, 随后迅速降解, 84 d 后 DDT 残留量一直维持在 $70\sim 80\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的水平, 仅为施入量的 2% 左右. 随 DDT 的降解, 其还原脱氯降解物 DDD 的检出量迅速增加, 第 84 d 到达峰值, DDD 检出量的峰值与 DDT 的谷值时间基本吻合. 随 DDT 的降解, 二级降解物 DDMS 和 DDMU 检出量也有所增加, 在 84 d 时达到峰值, 分别为 28 和 $115\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 形成峰值时间与 DDD 吻合.

(3) 淹水和旱地 2 种栽培条件下土壤中低浓度 DDT 老化残留的降解缓慢, 各种降解物在 DDTs 残留总量中所占百分率趋同, 未发现栽培条件对降解过程产生明显的影响, 因此, 不能有效地通过改变土壤水分条件来促进土壤中极低量 DDT 老化残留的降解.

参考文献:

- [1] Aislabie J M, Richards N K, Boul H L. Microbial degradation of DDT and its residues-A review[J]. New Zealand J Agricul Res, 1997, 40: 269 ~ 282.

- [2] Frigo D E, Burow M E, Mitchell K A, *et al.* DDT and Its Metabolites Alter Gene Expression in Human Uterine Cell Lines through Estrogen Receptor-Independent Mechanisms[J]. *Environ Health Perspect*, 2002, **110**: 1239 ~ 1245.
- [3] Félix Salazar-García, Esperanza Gallardo-Díaz, Prudencia Cerón-Mireles, *et al.* Reproductive Effects of Occupational DDT Exposure among Male Malaria Control Workers[J]. *Environ Health Perspect*, 2004, **112**: 542 ~ 547.
- [4] Sunyer J, Torrent M, Laura M O, *et al.* Prenatal Dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) and Asthma in Children[J]. *Environ Health Perspect*, 2005, **113**: 1787 ~ 1790.
- [5] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律[J]. *土壤学报*, 2004, **41**(3): 414 ~ 419.
- [6] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(4): 470 ~ 474.
- [7] 安琼, 董元华, 葛成军, 等. 南京市小河流表层沉积物中的有机氯农药残留及其分布现状[J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 737 ~ 741.
- [8] Tao S, Xu F L, Wang W J, *et al.* Organochlorine Pesticides in Agricultural Soil and Vegetables from Tianjin, China[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 2494 ~ 2499.
- [9] Binelli A, Provini A. DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 717 ~ 723.
- [10] Albert L J, Euan S, Julie S, *et al.* Development of a two-phase cosolvent washing-fungal biosorption process for the remediation of DDT-contaminated soil[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, **146**: 111 ~ 126.
- [11] Alexander M. *Biodegradation and Bioremediation*[M]. New York: Academic Press, 1994. 274.
- [12] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1992, **48**: 255 ~ 264.
- [13] Babu G S, Farooq M, Ray R S, *et al.* DDT and residues in basmati rice (*Oryza Sativa*) cultivated in Dehradun (India) [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, **144**: 149 ~ 157.
- [14] Quensen J P, Mueller S A, Jain M K, *et al.* Dechlorination of DDE to DDMU in Marine Sediment Microcosms[J]. *Science*, 1998, **280**: 722 ~ 724.
- [15] Li Y F, Cai D J, Singh A. Technical hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on the environment [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1998, **35**(4): 688 ~ 697.
- [16] Li Y F, Cai D J, Shan Z J, *et al.* Gridded Usage Inventories of Technical Hexachlorocyclohexane and Lindane for China with 1/6° Latitude by 1/4° Longitude Resolution [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2001, **41**: 261 ~ 266.
- [17] Schwarzbauer J, Ricking M, Little R. DDT-Related Compounds Bound to the Nonextractable Particulate Matter in Sediments of the Teltow Canal, Germany[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 488 ~ 495.
- [18] Albert L J, Ravendra N. Apparent degradation of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (*p*-chlorophenyl) ethane (DDT) by a *Cladosporium* sp. [J]. *Biotechnology Letters*, 1999, **21**: 991 ~ 995.
- [19] 赵旭, 全燮, 赵慧敏, 等. 沉积物中有机质及金属水合氧化物对 γ -666、*p*、*p'*-DDT 缺氧生物降解性影响[J]. *环境科学*, 2002, **23**(3): 115 ~ 118.
- [20] Mitra J, Raghu K. Long Term DDT Pollution in Tropical Soils: Effect of DDT and Degradation Products on Soil Microbial Activities Leading to Soil Fertility[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1998, **60**: 585 ~ 591.
- [21] Hebrner T. DDT Metabolite Bis(Chlorophenyl)acetic Acid: The Neglected Environmental Contaminant [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 2346 ~ 2351.
- [22] Wan Yi, Hu Jianying, Liu Jinling, *et al.* Fate of DDT-related compounds in Bohai Bay and its adjacent Haihe Basin, North China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**: 439 ~ 445.