

◆ 残留与环境 ◆

使用DDT异构体及其代谢物追溯土壤中DDT来源

赵起越, 夏 夜, 邹本东

(北京市生态环境监测中心, 北京 100048)

摘要: 本文介绍了使用DDT异构体及代谢产物之间的比例进行土壤中DDT来源判定的3种方法, 即DDT转化率、DDT对映异构体比例法和贝叶斯概率法, 并对上述3种方法的使用限定及注意事项进行了讨论, 为我国土壤中滴滴涕的来源解析提供参考。

关键词: 土壤; 滴滴涕; 异构体; 代谢物; 来源; DDD; DDE

中图分类号: TQ 450.9 S 151.9+5 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.06.012

DDT Residue in Soil Assessment by Using DDT Isomers and Metabolites

ZHAO Qiyue, XIA Ye, ZOU Bendong

(Beijing Municipal Eco-Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China)

Abstract: There were the methods based on DDT conversion rate, EF and BM introduced to trace the source of DDT in soil by using the ratio of isomers and metabolites in this paper. The limitation and matters need attention of the methods were discussed, providing references for source apportionment of DDT in soil in China.

Key words: soil; DDT; isomers; metabolites; source; DDD; DDE

20世纪40年代至70年代,滴滴涕(DDT)因广谱、高效的杀虫性被世界大量生产和使用,中国从20世纪50年代至90年代生产、使用DDT四十多万^[1]。20世纪60年代,人们逐渐发现了DDT难降解,可积累毒性,它能在一切环境介质及生物体内富集与放大,对生态环境及人类生存构成极大威胁。因此,许多国家纷纷禁用。2001年的《斯德哥尔摩公约》也将其列入了首批管控名录^[2]。目前,一些发展中国家如墨西哥等还在使用DDT进行传染病的防治,在一些国家及地区DDT还在以农药原料、兽药成分及杀虫媒介进行生产及使用^[3]。DDT的生产和使用会严重污染土壤,并通过大气和水循环将污染物传输到很远的地方。同时,经济及城市化的发展使土地的使用方式发生很大变化。土地二次利用时面临着土壤DDT历史残留问题,新配方杀虫剂(如三氯杀螨醇)的施用成为土壤DDT新型的污染来源^[4]。追溯土壤中DDT的来源,对于后续土壤修复及土地可持续利用意义非常重大。

1 土壤中主要的DDT异构体及代谢产物

土壤中DDT有一对对映异构体——*o,p'*-DDT及*o,p*'-DDT,除此以外,还有2个主要代谢产物——DDD及DDE。DDE主要由土壤DDT经好氧分解产生,DDD则是土壤DDT厌氧反应的代表代谢物,DDD和DDE各含有一对对映异构体^[5]。DDE、DDD与DDT一样都是环境雌激素物质,干扰生物体的新陈代谢、生长发育,有的代谢物在土壤中的半衰期比DDT长,副作用也更大。DDT、DDD及DDE的一些性质^[6]列于表1中。

DDT代谢产物的毒性及环境影响研究开展较晚,有关研究表明,DDE阻碍人体代谢细胞的细胞膜中发酵系统的正常工作,并影响植物叶绿体的结构,DDD是一种接触式杀虫剂,毒性略逊于DDT,对吸热组织的慢性毒性很大。DDT的异构体及其代谢产物一同存在时,会产生协同毒性,对环境的破坏作用大大增强^[7-8]。

收稿日期:2020-03-15

作者简介:赵起越(1968—),女,北京人,硕士,教授级高级工程师,主要从事土壤污染物的监测分析与评价工作。E-mail: qiyuezhao@126.com

表1 DDT及其主要代谢物的性质

属性	DDT	DDE	DDD
分子量	354	318	320.1
水溶性(25℃)/(μg·kg ⁻¹)	5.5(<i>p,p'</i> -DDT), 26.0(<i>o,p'</i> -DDT)	14.0(<i>p,p'</i> -DDE)	20.2(<i>p,p'</i> -DDD)
蒸汽压/Pa	97.3(<i>p,p'</i> -DDT), 733.3(<i>o,p'</i> -DDT)	866.6(<i>p,p'</i> -DDE), 826.6(<i>o,p'</i> -DDE)	133.3(<i>p,p'</i> -DDD), 253.3(<i>o,p'</i> -DDD)
正辛醇/水分配系数logK _{ow}	6.91	6.96	6.22
生物富集因子logBCF(鱼)	4.52(黑头呆鱼) 4.58(鲑鱼)	4.71(黑头呆鱼) 7.26(鲑鱼)	5.24(黑头呆鱼)

2 DDT比例溯源方法

土壤中的DDT在一定条件下会发生对映体选择性降解,不同条件下DDT降解的方式不同,形成的代谢产物种类、浓度都有差异,因此异构体和代谢物与DDT残留量的比例可以用来辨别一定区域土壤中历史DDT残留及最近输入的DDT。具体的比例方法分为三大类:DDT转换率、DDT对映体异构体比例(EF)及贝叶斯概率算法(BM)。

2.1 DDT转换率

这种方法是通过转换率即DDT的转化产物在原有DDT中所占比例来判定土壤中DDT来源。具体形式有:所有DDE及DDD异构体加和与所有DDT异构体总和的比值[转换率=(C_{DDE}+C_{DDD})/C_{DDT}]与1比大小,或是所有DDE及DDD异构体总和与DDE、DDD及DDT异构体总和的比值[转换率=(C_{DDE}+C_{DDD})/(C_{DDE}+C_{DDD}+C_{DDT})]与0.5比大小。此外,还包括DDE与DDD异构体总和的比值,或DDD异构体总和与DDE、DDD及DDT异构体总和的比值等形式。

以(C_{DDE}+C_{DDD})/C_{DDT}为例,如果比值大于1,则表明土壤中的DDT主要源于上世纪施用DDT的历史残留,如果比值小于1,说明有新的DDT输入源^[9]。

DDT转换率表征的是整个DDT的转换过程,包括生物转换与非生物转换。影响土壤中DDT转换的因素很多,如土壤温度、湿度、pH值、有机质含量、离子交换量、微生物种群等内在因素,及大气沉降、人为活动外在影响,比如土壤中施用污泥肥料会增加DDD生成,其异构体总和在所有异构体中会增加。而充足的光照和空气流通的地方,DDE异构体的含量通常较大^[10]。

具体选用转换率的计算方式以实际情况为主,如现场土壤好氧分解较多,宜选用DDE有关的比例形式;厌氧分解的情况选用DDD有关的比例形式更为方便。

2.2 DDT对映异构体比例

工业品滴滴涕中含*p,p'*-DDT约75%,*o,p'*-DDT约15%,还有*p,p'*-DDE及*p,p'*-DDD等杂质^[11],其中*o,p'*-

DDT和*p,p'*-DDT的浓度比值为0.2~0.3。三氯杀螨醇含3.54%~10.8%的DDT,以*o,p'*-DDT为主,*o,p'*-DDT与*p,p'*-DDT的比值通常较高,我国该比值在1.3~9.3之间,平均值为7,因此土壤中*o,p'*-DDT与*p,p'*-DDT的比值通常用来判定土壤中DDT是历史残留还是三氯杀螨醇的污染^[12]。

EF反应生物转换的结果,与DDT异构体的降解过程有关。土壤中*o,p'*-DDT容易发生生物降解,比*p,p'*-DDT的稳定性差。另外,三氯杀螨醇的生产工艺不同,产品中DDT及其对映异构体的份额有所差异,非封闭式工艺中DDT杂质含量可达5%,三氯杀螨醇仅占80%^[13],封闭生产通过精制DDT及使用溶剂萃取提纯三氯杀螨醇等工序,可以将最终产品中的DDT杂质含量由4%~6%降至0.1%以下^[14]。即使在同一地区,三氯杀螨醇药品来源不同,EF也有差异,表2列出了一些国家土壤中三氯杀螨醇的EF数值。

表2 不同国家三氯杀螨醇EF值

国家	EF值	参考文献
中国	1.3~9.3,平均值:7	[15]
西班牙	0.3~1.6	[16]
俄罗斯	0.05~0.35	[8]
意大利	城市0.000 2~214,平均值:3.46;农村0.008~16.06,平均值:0.74	[17]
土耳其	中值:0.2	[18]

2.3 BM

BM是基于贝叶斯定理的数据处理应用的一种流行而快速的算法,它可以处理大量的离散和连续变量,适用于工程中复杂数学问题的大规模预测。最近,Zeng等^[19]建立了一个基于贝叶斯概率追溯土壤中DDT污染来源的方法,该方法使用DDT工业品、三氯杀螨醇原药及土壤中DDT对映异构体的比例按式(1)进行组合计算,根据结果推测土壤中DDT污染的主要来源。

$$F = \frac{(R_S - R_T)(R_D + 1)}{(R_D - R_T)(R_S + 1)} \quad (1)$$

式中:F是土壤中因三氯杀螨醇带来的污染占比;*R*为*o,p'*-DDT与*p,p'*-DDT的摩尔数的比值;*D*、*T*、

S分别表示三氯杀螨醇原药、工业品及土壤。

如果 F 大于0.5,则土壤中DDT的污染以三氯杀螨醇为主,否则历史残留DDT更多。有关研究表明,BM法对评估土壤DDT来自历史残留及新配方农药混合污染的情况得更加精确^[19]。

3 比例溯源法使用限定及注意事项

许多研究引用转换率及EF对土壤中DDT进行溯源,目前BM方法的应用很少。如果不注意公式的限制条件及使用细节,往往不能得到满意的结果,现将这3种溯源方法的使用限定及注意事项总结如下。

3.1 转换率

转化率可以大致反应环境中DDT的降解行为,因此,公式的应用必须首先进行相关性检验,即DDE、DDD与DDT均要有相关关系,它们才具有同源性,它们三者的比例才能用来评估DDT的转换情况。

另外,转换率法因涉及较多的异构体及代谢产物,误差来源较多。首先,转换率与分析检测方法关联较强,分析时进样口温度过高,会引起DDT转化成DDE,导致比例计算发生偏差。其次,DDE的挥发性较大,因此也会造成转换率判定误差。最后,转换率使用不同的DDT代谢产物对最终结果也会有所影响,即代谢产物为DDE和DDD,两者最终得到的结论不同。

3.2 EF

利用EF对土壤中三氯杀螨醇输入进行判定时,要结合现场情况调查,如调研当地的EF均值、考察地主要三氯杀螨醇原药的组成等,结合计算才能得出较为准确的结论。除此以外,还要考虑对映异构体的稳定性差异引起的误差。尤其要注意:当EF数值处于临界值附近时,不能以比例值进行污染来源判定。另外,实践表明,EF方法通常不能通过单点、单次比值判定土壤中DDT的来源,单次数据误差较大,不能分清是DDT原药残留还是施用新配方农药,如三氯杀螨醇带来的污染。

3.3 BM

BM方法使用的前提是土壤中只有DDT历史残留及三氯杀螨醇施用2种情况的污染,该方法需要的样品数不能太少。由于方法建立不久,相关应用报道很少,方法准确性还需进一步验证。

4 结论

土壤中DDT残留对生态环境有很大破坏,还会

通过食物链威胁人体健康,一直受到广泛的关注。使用比例法进行土壤中DDT来源解析时一定要结合实际土壤情况,如温湿度、pH值、微生物群落、种类、大气沉降及人类活动等。干扰比例法结论的因素很多,除了土壤各项参数外,分析条件、当地工业品DDT及三氯杀螨醇原药成分都有很大影响。总体而言,转换率法由于涉及了许多异构体及代谢产物,误差来源较多,EF法受限于对映异构体的稳定性,此外EF数据临界时不能用于来源判定。实际工作中由于转换率及EF方法的数据来源不够精准,结果只能做逻辑推断,不能用于直接证据。

土壤中DDT的污染源通常既有历史残留,又有新配方农药污染,这种混合型污染可以用BM进行评估更为精准,该结果比转换率和EF方法精确,但计算过程较繁琐^[19]。转换率和EF方法形式简单,使用方便,可以与配方农药的检测相结合,获得土壤中DDT污染追溯较为准确的评估结果。

参考文献

- [1] 崔琬琪, 邹红艳, 王中良. 中国沉积物中有机氯农药滴滴涕和六六六的分布特征[J]. 中国环境科学, 2020, 40(8): 3595-3604.
- [2] UKALSKA-JARUGA A, LEWINSKA K, MAMMADOV E, et al. Residues of persistent organic pollutants (POPs) in agricultural soils adjacent to historical sources of their storage and distribution—the case study of azerbaijan[J]. Molecules, 2020, 25(8): 1815.
- [3] HELOU K, HARMOUCHE-KARAKI M, KARAKE S, et al. A review of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Lebanon: Environmental and human contaminants[J]. Chemosphere, 2019, 231(9): 357-368.
- [4] UMULISA V, KALISA D, SKUTLAREK D, et al. First evaluation of DDT residues and other persistence organic pollutants in soils of Rwanda: Nyabarongo urban versus rural wetlands[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 197: 110574.
- [5] MERMER S, YALCIN M, TURGUT C. The uptake modeling of DDT and its degradation products (*o,p'*-DDE and *p,p'*-DDE) from soil[J]. SN Applied Sciences, 2020, 2(4): 1-7.
- [6] LAL R, SAXENA D M. Accumulation, metabolism, and effects of organochlorine insecticides on microorganisms[J]. Advances in Applied Microbiology, 1982, 28(1): 149-200.
- [7] 陈秀云, 祝婷婷, 吴玉娟, 等. DDT类农药的拟雌激素活性研究[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(9): 644-669.
- [8] AGAPKINA G I, BRODSKIY E S, SHELEPCHIKOV A A, et al. Transformation and form of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) applied to moscow soils[J]. Moscow University Soil Science Bulletin, 2017, 72(3): 125-131.
- [9] MA J, PAN L B, YANG X Y, et al. DDT, DDD, and DDE in soil of

(下转第 59 页)

显放缓。剂量不足影响防效,但当剂量达到一定阈值后,再增加剂量并不能提高防效,反而导致农药的浪费^[12-13]。

四聚乙醛颗粒剂撒施的防效显著优于四聚乙醛可湿性粉剂兑水喷雾的防效,该结果与韩丽娟等1987年的研究结果完全一致^[14]。分析其原因可能在于四聚乙醛本身具有特殊的香味,对蜗牛有引诱作用,制备成颗粒剂,更易于蜗牛获得致死剂量。喷雾防治时,由于蜗牛肉身难于接触到喷雾雾滴,直接接触杀作用较弱。同时,甘蓝是典型的疏水植物,农药雾滴不易在甘蓝表面沉积,流失到环境土壤中的农药剂量被浪费了,而沉积在甘蓝叶片上的那部分农药剂量,均匀分布于叶片表面,只有当蜗牛取食到一定程度后,才能获得致死剂量,这也就导致四聚乙醛可湿性粉剂喷雾防治的前期效果明显低于颗粒剂。四聚乙醛是当前蔬菜蜗牛防治中的最主要药剂品种,建议在防治过程中加强药剂使用技术研究,避免出现抗性及农药残留问题。

参考文献

- [1] 任士伟,李辉,邢小霞,等. 软体动物毒剂生物测定方法——琼脂饵饼法[J]. 农药, 2012, 51(2): 108-110.
- [2] 李洪冉,董向丽,褚栋. 蜗牛对农作物的危害不容忽视[J]. 中国植

保导刊, 2015, 35(4): 88-89.

- [3] 张君明,虞国跃,周卫川. 条华蜗牛的识别与防治[J]. 植物保护, 2011, 37(6): 208-209.
- [4] 张夕林,周红新,杨丽华. 江苏沿江地区蜗牛危害发生特点及其防控技术[J]. 上海农业科技, 2015(6): 143; 162.
- [5] 王育敏. 四聚乙醛的制造和应用[J]. 火炸药, 1987(2): 20-23.
- [6] 乔俊卿,罗德旭,孙玉东,等. 江苏省淮安市设施辣椒病虫害的发生及防治现状调研分析[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(16): 127-132.
- [7] 李儒海,褚世海,朱文达. 杀软体动物药剂防治田间蜗牛的效果[J]. 湖北农业科学, 2006(1): 76-77.
- [8] 唐韵. 杀软体动物剂开发进展[J]. 农药市场信息, 2017(1): 32-33.
- [9] 马丽,弓利英,袁水霞,等. 不同药剂和不同施药方法防治农田灰巴蜗牛效果评价[J]. 植物保护, 2014, 40(5): 185-190.
- [10] 李建波,葛应兰. 蔬菜田蜗牛的发生与防治现状及分析[J]. 植物医生, 2017, 30(4): 45-49.
- [11] 朱富春,朱芳云. 保护地蔬菜蜗牛发生规律及绿色防控对策[J]. 华中昆虫研究, 2017, 13: 208-210.
- [12] 顾中言,徐德进,徐广春. 论农药雾滴的剂量及分布对害虫防治效果的影响及其与农药损失的关系[J]. 农药学学报, 2020, 22(2): 193-204.
- [13] 徐德进,顾中言,徐广春,等. 雾滴密度及大小对氯虫苯甲酰胺防治稻纵卷叶螟效果的影响[J]. 中国农业科学, 2012, 45(4): 666-674.

(责任编辑:金兰)

(上接第 55 页)

- Xiangfen county, China: Residues, sources, spatial distribution, and health risks[J]. Chemosphere, 2016, 163: 578-583.
- [10] TREMOLADA P, COMOLLI R, PAROLINI M, et al. One-year cycle of DDT concentrations in high-altitude soils[J]. Water Air Soil Pollution, 2011, 217: 407-419.
- [11] 李娟,陈家玮,刘晨,等. 北京郊区土壤中DDT(滴滴涕)残留调查及评价[J]. 地质通报, 2008, 27(2): 252-256.
- [12] 赵志杰,曾祥飞,赵靓,等. 密云水库水源保护区土壤六六六和滴滴涕的残留特征研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2020, 28(4): 805-816.
- [13] 邢兆伍,刘存玉,毕立国,等. 三氯杀螨醇提纯工艺[J]. 农药, 2006, 45(10): 672-674.
- [14] 丁琼,余立风,田亚静. 生产三氯杀螨醇的滴滴涕环境风险及其控制途径研究[J]. 中国环境管理, 2011, 1(4): 19-22; 28.
- [15] QIU X, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. Environmental Science and Technology,

2005, 39: 4385-4390.

- [16] BOSCH C, GRIMALT J O, FERNANDEZ P. Enantiomeric fraction and isomeric composition to assess sources of DDT residues in soils[J]. Chemosphere, 2015, 138: 40-46.
- [17] THIOMBANE M, PETRIK A, DI BONITO M, et al. Status, sources and contamination levels of organochlorine pesticide residues in urban and agricultural areas: a preliminary review in central-southern Italian soils[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 26361-26382.
- [18] TURGUT C, GOKBULUT C, CUTRIGHT T J. Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2009, 16: 214-217.
- [19] ZENG F, YANG D, XING X L, et al. Evaluation of bayesian approaches to identify DDT source contribution to soils in southeast China[J]. Chemosphere, 2017, 176: 32-38.

(责任编辑:金兰)