

STUDY ON ORGANOCHLORINE PESTICIDE
RESIDUES IN SOIL



有机氯农药的 土壤残留研究

张娜 著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

有机氯农药的土壤残留研究

张 娜 著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

图书在版编目 (CIP) 数据

有机氯农药的土壤残留研究/张娜著. —北京: 北京理工大学出版社, 2016.11
ISBN 978-7-5682-3354-5

I. ①有… II. ①张… III. ①有机氯残留-农药残留量分析
IV. ①X592.02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 271452 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中画美凯印刷有限公司

开 本 / 710 毫米×1000 毫米 1/16

印 张 / 7.75

字 数 / 143 千字

版 次 / 2016 年 11 月第 1 版 2016 年 11 月第 1 次印刷

定 价 / 38.00 元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 王美丽

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

前言

滴滴涕和六六六曾经是 20 世纪 40—60 年代世界上使用最广泛的有机氯杀虫剂。虽然它们在中国已经禁用了二十多年,但是大量研究表明它们在土壤中的检出率仍然接近 100%,并且在某些地区仍然有相对较高的土壤残留。关于滴滴涕和六六六在中国是否仍有施用存在较大争议,而大量相关研究判断有机氯农药土壤残留来源新旧时所普遍采用的比值法(农药代谢产物与母体之间的比值或不同异构体之间的比值)很可能存在一定问题,究其原因,是由于目前对有机氯农药在土壤中残留的影响机制认识不足。因此,本书拟通过区域和微宇宙模拟实验相结合,并结合气土逸度来计算有机氯农药在土壤和大气中的分配、土壤有机质对其滞留的影响,以及影响有机氯农药在土壤中归趋及残留比的主导因素。

本书的内容主要由两大部分构成,包括区域研究和微宇宙模拟实验研究。区域研究中,利用海河平原区域 302 个表层土壤样品滴滴涕和六六六残留浓度测定结果,研究了该区域表层土壤中有机氯农药的残留浓度水平、残留浓度地理空间分布及其主要影响因素,并且通过比值和气土逸度计算分析了有机氯农药残留来源以及气土交换。在根据研究目的设计的一套并行的微宇宙模拟实验体系(老化土壤体系和暴露土壤体系)中,研究了土壤有机质对滴滴涕和六六六在土壤中残留的影响机制及其对比值和气土交换的影响。

本书共分 8 个章节,分别是:第 1 章绪论;第 2 章有机氯农药土壤残留研究进展;第 3 章有机氯农药土壤残留研究方法;第 4 章海河平原表土中滴滴涕和六六六农药残留特征;第 5 章土壤有机质对滴滴涕和六六六农药的锁定作用;第 6 章滴滴涕和六六六农药土壤残留来源识别;第 7 章滴滴涕和六六六农药的土气交换;第 8 章结论。

本书中阐述的主要内容都是作者 2005 年 9 月至 2010 年 7 月在北京大学城市与环境学院攻读理学博士学位期间的研究成果。在此,特别感谢我的博士生导师、中国科学院院士陶澍先生,恩师在学生进行博士学位论文课题研究的整个过程都给予了学生莫大的支持和鼓励,恩师的谆谆教诲更让学生终生难忘并且受益匪浅。先生对科学研究敏锐的洞察力、严谨求实的科研作风、踏实勤奋的治学态度、渊博的学识、独特的见解以及机智幽默的谈吐,无不给学生留下深刻的印象,是学生一生学习的榜样。恩师在学术上的严格要求和生活上的关怀

一直让学生心存感激，这也是学生在科学研究道路上不断鞭策自己前进的动力源泉，在此谨向恩师表达深深的敬意和由衷的感谢！此外，还要特别感谢曾经的同窗、目前在美内华达大学雷诺分校任教的杨宇博士，他在我的整个研究设计、实验流程、数据分析和论文写作等各方面都给予过我大量切实可行的建议，对我的帮助非常之大，在此也对他表示最真诚的谢意！

著作者

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究意义	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究内容	2
第 2 章 研究进展	4
2.1 OCPs (DDTs 和 HCHs) 简介	4
2.1.1 结构与性质	4
2.1.2 主要来源	8
2.1.3 风险与危害	13
2.2 DDTs 和 HCHs 的土壤残留	14
2.3 新旧源识别	18
2.4 POPs 土壤残留与土壤有机质的关系	19
2.5 吸附与锁定	20
2.5.1 吸附机理	20
2.5.2 锁定机理	21
2.6 微生物降解	22
2.7 地气交换	25
第 3 章 研究方法	27
3.1 研究的技术路线	27
3.2 野外区域样品的采集	28
3.2.1 采样区域概况	28
3.2.2 土壤样品的采集、运输与储存	29
3.3 微宇宙室内模拟实验 I：背景土壤暴露实验	30
3.3.1 实验材料及装置	30
3.3.2 模拟实验	32
3.4 微宇宙室内模拟实验 II：老化土壤实验	33
3.4.1 实验材料与装置	33
3.4.2 模拟实验	33
3.5 样品分析与质量控制	33

3.5.1	土壤表征参数的测定	33
3.5.2	土壤样品的提取与净化	34
3.5.3	空气样品的提取与净化	34
3.5.4	DDTs 和 HCHs 测定	34
3.5.5	质量控制	35
3.5.6	其他参数测定	36
3.5.7	实验试剂、器皿和仪器设备	37
3.6	数据处理	38
第 4 章	海河平原表土中 DDTs 和 HCHs 残留特征	39
4.1	表土及空气中 HCHs 和 DDTs 的残留浓度水平	40
4.1.1	表土中的 HCHs 和 DDTs 残留浓度	40
4.1.2	空气中的 HCHs 和 DDTs 浓度	42
4.2	HCHs 和 DDTs 土壤残留的地理分布	42
4.3	HCHs 和 DDTs 的组成	44
4.3.1	HCHs 的组成	44
4.3.2	DDTs 的组成	46
4.4	土壤中 HCHs 和 DDTs 的气-土交换	47
4.5	小结	49
第 5 章	土壤有机质对 DDTs 和 HCHs 的锁定作用	50
5.1	背景土壤暴露体系	50
5.1.1	暴露体系内空气中 HCHs 和 DDTs 浓度的变化趋势	50
5.1.2	暴露体系内土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度的变化趋势	51
5.1.3	暴露体系内 HCHs 和 DDTs 土壤浓度与 SOC 之间关系的 动态变化	52
5.1.4	其他影响因素	54
5.2	老化土壤体系	57
5.2.1	老化体系内空气中 HCHs 和 DDTs 浓度的动态变化	57
5.2.2	老化体系内土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度的动态变化	58
5.2.3	HCHs 和 DDTs 的锁定比例	59
5.2.4	正丁醇提取实验	61
5.2.5	SOC 与锁定比例之间的关系	62
5.2.6	土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度与 SOC 之间关系的动态变化	64
5.2.7	HCHs 和 DDTs 的理化性质对锁定作用的影响	65
5.3	小结	66

第 6 章 DDTs 和 HCHs 土壤残留来源识别	67
6.1 (DDE+DDD)/DDT	67
6.1.1 老化体系内空气中 DDE 和 DDD 的浓度动态变化	67
6.1.2 老化体系内土壤中 DDE 和 DDD 的浓度动态变化	68
6.1.3 老化体系内土壤中 DDE 和 DDD 浓度与土壤有机质含量的关系	70
6.1.4 (DDE+DDD)/DDT 动态变化及其与有机质的关系	71
6.2 α -HCH: β -HCH: γ -HCH: δ -HCH	73
6.3 α -HCH/ β -HCH	75
6.4 小结	76
第 7 章 DDTs 和 HCHs 的土-气交换	77
7.1 逸度和逸度分数	77
7.2 老化土壤体系	77
7.2.1 逸度分数动态变化	77
7.2.2 逸度分数与 SOC 的关系	79
7.2.3 土-气平衡时间与 SOC 的关系	79
7.2.4 土-气平衡时间与化合物性质的关系	80
7.3 暴露土壤体系	82
7.3.1 逸度分数的动态变化	82
7.3.2 逸度分数与 SOC 的关系	83
7.3.3 土-气平衡时间与 SOC 的关系	84
7.3.4 土-气平衡时间与化合物性质的关系	85
7.4 小结	86
第 8 章 结论	87
参考文献	89

图 目 录

图 2.1	DDTs 及其主要代谢产物的分子结构式	5
图 2.2	HCHs 的通用结构式 ($C_6H_6Cl_6$)	5
图 2.3	HCHs 主要同分异构体的分子结构图	5
图 2.4	1979—1998 年间全球 α -HCH 年排放量及其在北极空气中年 平均浓度变化趋势	7
图 2.5	DDTs 合成三氯杀螨醇的反应过程	10
图 2.6	1988—2002 年间中国 DDTs 和三氯杀螨醇的生产情况	11
图 2.7	1952—1984 年间中国 HCHs 的年产量变化趋势	13
图 2.8	微生物通过还原脱氯方式降解 DDTs 的途径	24
图 2.9	微生物通过先脱氯化氢再开环方式降解 DDTs 的途径	24
图 3.1	总体技术路线示意图	27
图 3.2	海河平原地区行政区划图	28
图 3.3	海河平原表层土壤采样点位分布 (采用 UTM 坐标)	30
图 3.4	微宇宙模拟实验装置实物图	32
图 4.1	海河平原表土中 HCHs 和 DDTs 同系物残留浓度频数分布图	40
图 4.2	海河平原表层土壤 SOC、 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ DDTs 的空间分布图	43
图 4.3	表土的有机质含量 (SOC) 与 $\sum$ HCHs、 $\sum$ DDTs 之间的 相关关系	44
图 4.4	海河平原表层土壤采样点分布图	45
图 4.5	$\lg(\alpha\text{-HCH}/\beta\text{-HCH})$ 的频数分布及其与 $\lg[c(\sum\text{HCHs})]$ 的 相关关系 (图中灰色点为异常值)	46
图 4.6	$\lg(p, p'\text{-DDT}/p, p'\text{-DDE})$ 频数分布及其与 $\lg[c(\sum\text{DDTs})]$ 之间相关关系 (图中灰色点为异常值)	47
图 4.7	海河平原表层土壤中 α -HCH 和 p, p' -DDE 的年平均逸度空间 分布图	48
图 4.8	海河平原表层土壤中 α -HCH 和 p, p' -DDE 土-气交换通量 月际变化图	49
图 5.1	暴露体系内土壤中 HCHs 和 DDTs 同分异构体浓度随时间 动态变化	52

图 5.2	暴露体系内土壤中 DDTs 和 HCHs 浓度与 SOC 在第 30 天和第 72 天时相关关系对比	54
图 5.3	暴露体系内第 30 天时土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度与 SA 的相关关系	55
图 5.4	暴露体系内第 30 天时土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度与 TPV 的相关关系	56
图 5.5	暴露体系内第 30 天和 72 天土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度与 BC 相关关系对比	57
图 5.6	老化体系内土壤中 DDTs 和 HCHs 各异构体浓度随时间动态变化	59
图 5.7	老化体系内土壤中 DDTs 和 HCHs 各同分异构体损失比例随时间动态变化回归曲线	60
图 5.8	第 0 天和第 72 天五种不同有机质含量的老化土壤中 DDTs 和 HCHs 各同分异构体正丁醇提取态与残留态浓度的比较	62
图 5.9	在第 0 天时老化土壤中 DDTs 和 HCHs 正丁醇提取态 (F_{BE0}) 与参数 a (方程 (5.1)) 的相关关系	63
图 5.10	在第 0 天时老化土壤中 DDTs 和 HCHs 正丁醇提取态 (F_{BE0}) 与参数 a (方程 (5.1)) 的比较	63
图 5.11	参数 a (方程 (5.1)) 与 SOC 之间的相关关系	64
图 5.12	老化体系内土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度与 SOC 相关系数随时间动态变化	64
图 5.13	老化体系内第 0 天和 72 天时土壤中 DDTs 和 HCHs 浓度与 SOC 相关关系的比较	65
图 5.14	(a) 不同有机质含量土壤中 DDTs 和 HCHs 参数 a (方程 (5.1)) 与 $\lg K_{oa}$ 的相关系数; (b) 老化体系内 $SOC > 2\%$ 的土壤中 DDTs 和 HCHs 参数 a (方程 (5.1)) 与 $\lg K_{oa}$ 之间的相关关系	66
图 6.1	老化体系内空气中 DDE 和 DDD 各同分异构体的浓度动态变化	67
图 6.2	老化体系内土壤中 DDE 和 DDD 各同分异构体浓度随时间的动态变化	68
图 6.3	老化体系内不同有机质含量土壤中 DDE 和 DDD 在第 15 天时达到的最大累积浓度比较	69
图 6.4	老化体系内不同有机质含量土壤中 DDE 和 DDD 在第 72 天时的累积浓度比较	69
图 6.5	老化体系内土壤中 DDE 和 DDD 在第 72 天时的总累积浓度与	

	SOC 之间的相关关系·····	70
图 6.6	老化体系内土壤中 DDE 和 DDD 浓度与 SOC 之间的相关系数 随时间动态变化·····	71
图 6.7	老化体系内不同有机质含量土壤中 $(p,p'-DDE+p,p'-DDD) /$ $p,p'-DDT$ 随时间动态变化·····	72
图 6.8	老化体系内土壤中 $(p,p'-DDE+p,p'-DDD) / p,p'-DDT$ 与 $p,p'-DDT$ 损失比例之间的关系·····	73
图 6.9	老化体系内不同有机质含量土壤中 HCHs 随时间动态变化·····	74
图 6.10	老化体系内不同有机质含量土壤中 HCHs 各异构体预测比值与 实际观测比值的比较·····	74
图 6.11	老化体系内不同有机质含量土壤中 α -HCH/ β -HCH 值随时间 动态变化·····	75
图 6.12	老化体系内第 72 天时土壤中 α -HCH/ β -HCH 值与 SOC 的关系·····	76
图 7.1	老化体系内土壤中 HCHs 和 DDTs 各异构体的 ff 随时间的 动态变化·····	78
图 7.2	老化体系内 HCHs 和 DDTs 各同分异构体在各时间点的 ff 与 SOC 的相关关系·····	80
图 7.3	老化体系内 HCHs 和 DDTs 土-气平衡时间与 SOC 的关系·····	81
图 7.4	各有机质含量不同的老化土壤中 HCHs 各异构体土-气 平衡时间与 $\lg K_{oa}$ 的关系·····	81
图 7.5	暴露体系内土壤中 DDTs 和 HCHs 各同分异构体的 ff 随时间的 动态变化·····	82
图 7.6	暴露体系内 HCHs 和 DDTs 各同分异构体在各时间点的 ff 与 SOC 的相关关系·····	83
图 7.7	暴露体系内 HCHs 各异构体土-气平衡时间与 SOC 的关系·····	84
图 7.8	各有机质含量不同的暴露土壤中 HCHs 各异构体土- 气平衡时间与 $\lg K_{oa}$ 的相关关系·····	85

表 目 录

表 2.1	DDTs 和 HCHs 各异构体及其主要代谢产物的理化性质参数	6
表 2.2	DDTs 总体使用量居于世界前七位的国家及其使用量	9
表 2.3	HCHs 使用量居于世界前十位的国家	12
表 2.4	中国土壤 DDTs 残留量概况（按残留浓度算术均值由高到低排序）	16
表 3.1	微宇宙模拟实验中五种土壤样品基本理化性质表征	30
表 3.2	微宇宙模拟实验中五种土壤样品 DDTs 和 HCHs 各同分异构体的背景浓度	31
表 3.3	DDTs 的总量提取方法回收率	35
表 3.4	HCHs 的总量提取方法回收率	35
表 3.5	DDTs 的仪器检测限和方法检测限	36
表 3.6	HCHs 的仪器检测限和方法检测限	36
表 3.7	DDTs 和 HCHs 的 10 种同系物在不同温度下的正丁醇-空气分配系数 $\lg K_{oa}$	36
表 4.1	海河平原表土样品中 HCHs 和 DDTs 同系物残留浓度算术均值及标准差（ ng/g , $n=302$ ）	41
表 4.2	海河平原空气中 DDTs 和 HCHs 各同系物的浓度均值及标准差	42
表 5.1	暴露体系内空气中 HCHs 和 DDTs 各异构体在各时间点的浓度及标准差	51
表 5.2	HCHs 和 DDTs 各同分异构体在 25 °C 下的固体饱和蒸气压	51
表 5.3	暴露体系内各时间点土壤中 HCHs 和 DDTs 浓度与 SOC 之间的 Pearson 相关分析参数	53
表 5.4	老化体系内空气中 HCHs 和 DDTs 的浓度及标准差	58
表 5.5	老化体系内土壤中 HCHs 和 DDTs 损失动力学曲线拟合 $R^2(y=a[1-e^{(-bx)}])$	61
表 5.6	老化土壤中 HCHs 和 DDTs 各同分异构体的锁定比例	61
表 7.1	HCHs 和 DDTs 在不同有机质含量老化土壤中土-气平衡状态随时间变化示意表	79
表 7.2	HCHs 和 DDTs 在不同有机质含量暴露土壤中土-气平衡状态随时间变化示意表	83

第1章 绪 论

1.1 研究意义

持久性有机污染物 (POPs) 是一类难降解、易于生物富集、可以长距离迁移并且对人和生物体具有毒性的有机污染物质 (Jones 和 de Voogt, 1999; McLachlan, 1996; Wania 和 Mackay, 1996)。POPs 可以通过各种途径在人体和生物体中积累并对其产生免疫毒性、内分泌毒性、致癌性、生殖发育影响以及其他一些毒性效应 (Binelli 和 Provini, 2004; Garcia-Reyero 等, 2006; Helberg 等, 2005; Ross, 2004), 因而是环境科学研究者所广泛关注的一类重要污染物。有机氯农药 (OCPs) 是 POPs 的典型代表, 其中包括滴滴涕 (DDTs) 和六六六 (HCHs) (Zheng 等, 2009)。由于杀虫效果好、药效持久并且价格低廉, DDTs 和 HCHs 曾经是 20 世纪 40—60 年代世界上最广泛使用的有机氯杀虫剂。后来, 由于人们逐步认识到它们在环境中的高残留特征及其对人体和生物体潜在的高毒害作用, 从 20 世纪 70 年代初起, 在美国、瑞士等西方国家被相继禁止生产和使用, 我国政府也于 1983 年全面禁止了 DDTs 和 HCHs 的农业用途 (Harner 等, 1999; Li 等, 2003a; Li 和 Macdonald, 2005; Li 等, 2003b)。

DDTs 和 HCHs 的历史施用总量随时间呈现先增加后减小的趋势, 施用高峰期集中在 20 世纪 60—70 年代。1947—2000 年, 全球的 DDTs 农业施用量达 2 600 kt, 其中中国的总施用量为 260 kt, 居于世界排名的前三位, 仅次于美国和苏联。1948—1997 年间, 全球的 HCHs 施用量达 10 Mt, 其中中国施用量为 4 464 kt, 居于世界排名的首位, 几乎占全球总施用量的一半 (Li 和 Macdonald, 2005)。伴随着 DDTs 和 HCHs 的大规模使用, 大量的 OCPs 污染物被输送到环境中, 并在环境中长期累积残留, 最终对人体和生态环境构成风险。

20 世纪 70 年代以后, DDTs 和 HCHs 在世界各国相继被禁止生产和使用, 它们在环境中的残留水平也在逐步降低, 较二十多年前浓度水平有了明显的下降 (Bhatnagar 等, 2006; Toan 等, 2009), 但是通过我们对几乎所有可被检索到的关于中国地区土壤中 OCPs (主要是 DDTs 和 HCHs) 污染残留的研究文献中的数据发现, DDTs 在土壤中的检出率仍接近 100%, 在某些地区的残留浓度

仍然维持在较高水平,并且残留于土壤中的 OCPs 通过气土分配逐渐成为大气污染重要的二次排放源。目前,关于 OCPs 在中国是否仍有施用存在广泛争议,由于用于源判断的比值法(农药代谢产物与母体之间的比值或不同异构体之间的比值)中的不同化合物在土壤和大气中的环境行为有一定差异,因此目前较多用于源判别的简单比值法很可能存在很高的不确定性。

由于 OCPs 一般具有强疏水性和低挥发性,它们与土壤有机质之间有很强的亲和力,因此进入环境中的大部分 OCPs 都会被土壤有机质所吸附。土壤是 POPs 在自然环境中最重要的储库之一(Wild 和 Jones, 1995),土壤有机质则是影响 OCPs 在土壤中残留的最重要的因素之一(Pignatello, 1998)。已有的很多研究中发现,疏水性有机污染物(HOCs)土壤残留浓度与土壤有机碳(SOC)含量之间有较显著的正相关关系(Chen 等, 2005a; Gong 等, 2004; Meijer 等, 2003a; Nam 等, 2009; Nam 等, 2008; Ribes 等, 2002)。土壤有机质可通过各种不同的方式与包括 OCPs 在内的 HOCs 发生吸附作用,影响其生物有效性和环境行为(Luthy 等, 1997; Reid 等, 2000; Semple 等, 2003; Xing, 2001a)。被土壤吸附的 OCPs 中有一部分可能会通过扩散进入纳米尺度的微孔当中、进入结构比较致密的有机质当中或与有机质表面的一些特殊的化学位点发生较强的结合作用,无法被生物破坏和进一步吸收利用,从而被锁定。锁定作用一方面会影响 OCPs 的生物降解,另一方面还会影响到其在土壤与空气之间的交换过程。

本研究拟通过区域和微宇宙模拟实验相结合,在比值基础上结合气土逸度来研究 OCPs 在中国环渤海东部地区是否仍有施用,探讨土壤有机质对 OCPs 土壤残留的影响机制,以及其对比值和气土交换的影响。

1.2 研究目的

本研究的主要目的为回答以下问题:

- ① 环渤海东部地区是否存在普遍的 DDTs 和 HCHs 新源输入;
- ② 土壤有机质对 DDTs 和 HCHs 在表层土壤中残留的影响机制;
- ③ 土壤有机质对 OCPs 化合物比值的影响;
- ④ 土壤有机质对 OCPs 化合物气土分配平衡的影响。

1.3 研究内容

本研究由区域研究和微宇宙模拟实验研究两大部分组成。区域研究以环渤海东部地区为研究对象,根据表土浓度测定结果,结合气土逸度分析探讨 OCPs

的残留特征和源汇转换；微宇宙模拟实验研究采用自行设计的模拟装置，探讨土壤有机质对 OCPs 土壤残留的影响机制，以及其对比值和气土交换的影响。综合区域和室内微宇宙模拟实验研究结果，认识 OCPs 土壤残留的影响机制。

具体研究内容如下：

① 海河平原 DDTs 和 HCHs 残留特征：海河平原表层土壤中 OCPs 的残留浓度水平、残留浓度地理空间分布及其主要影响因素；通过比值和气土逸度分析了残留 OCPs 来源的新旧；通过气土逸度分析了残留 OCPs 的气土交换及有机质的影响。

② 土壤有机质对 DDTs 和 HCHs 的锁定作用：通过老化土壤和暴露土壤微宇宙实验体系中土壤 OCPs 浓度随时间的变化，研究了土壤有机质含量与锁定比例之间的关系，以及锁定作用对 DDTs 和 HCHs 在土壤中残留的影响。

③ 土壤有机质对比值的影响：利用微宇宙模拟装置，通过不同有机质含量老化土壤中 OCPs 化合物之间比值的变化，分析了有机质对比值变化的影响。

④ 土壤有机质对气土交换的影响：利用微宇宙模拟装置，通过不同有机质含量老化土壤和暴露土壤中气土逸度随时间的变化，分析了有机质对气土交换的影响。

第2章 研究进展

2.1 OCPs (DDTs 和 HCHs) 简介

2.1.1 结构与性质

OCPs 是指一类氯代的有机杀虫剂，它们是人类历史上最早出现的有机合成农药，其中最为典型的代表是 DDTs 和 HCHs (刘维屏, 2006)。它们都曾在世界范围内被大规模生产，并被广泛应用于农业和公共卫生领域 (Li 和 Macdonald, 2005)。目前，在地球生物圈的几乎所有的地方都能发现 DDTs 和 HCHs 的存在，即使是那些从来没有施用过农药的地区，以及人类尚未开发或很少涉足的偏远地区，如北极，都可以找到它们的踪迹；北极大气中，北极熊、海鸥体内，西藏南迎巴瓦峰 (海拔 2 600~4 000 m) 土壤中，西藏库拉岗日峰 (海拔 2 150~5 400 m) 地衣和苔藓中都检测到了 DDTs 和 HCHs (Barrie 等, 1992; Bustnes 等, 2003; Dickhut 等, 2005; Inomata 等, 1996; Lie 等, 2003; MacDonald 等, 2000; Oehme, 1991; Su 等, 2008; Zhang 等, 2007)。

DDTs (dichlorodiphenyltrichloroethane) 学名二氯二苯基三氯乙烷 (CAS No. 50-29-3)，分子式为 $C_{14}H_9Cl_5$ ，别名二二三，国内俗称作滴滴涕。在室温条件下，工业品 DDTs 为白色结晶状固体或淡黄色粉末。DDTs 有两种同分异构体，它们分子结构中的 Cl 原子在苯环上的取代位置不同，分别是对位取代的 p,p' -DDT 和邻、间位取代的 o,p' -DDT，其中 p,p' -DDT 是工业品 DDTs 中主要的有效杀虫成分，而 o,p' -DDT 是在生产过程中产生的副产品。DDTs 在好氧和厌氧环境中会分别代谢为一级代谢产物 DDE 和 DDD (Aislabie 等, 1997)。DDTs 及其主要代谢产物的分子结构式如图 2.1 所示，它们都是本研究中关注的重要 OCPs 化合物。

HCHs (Hexachlorocyclohexane) 学名六氯环己烷 (CAS No. 608-73-1)，分子式为 $C_6H_6Cl_6$ ，国内俗称作六六六。它的通用分子结构式如图 2.2 所示，由于其分子结构式中含碳、氢、氯原子各 6 个，可以看作是苯的六个氯原子加成产物，曾经被错误地叫作六氯化苯 (BHC)。在室温条件下，工业品 HCHs 为白色或淡黄色无定形固体。由于取代氯原子空间位置的差异，HCHs 共有 8