

几种作物对六六六的吸收

姚建仁 焦淑贞 赵福珍 黄宏英

(中国农科院植保所)

夏杏云 郭永生 张雪玉

(山西省农科院植保所)

摘 要

本文研究的内容为作物对六六六的吸收及其运转。田间小区试验分别设在北京、山东和山西,每亩用0.5、1.5、2.5和3.5公斤6%的六六六,分别处理土壤。试验结果表明:作物对六六六的吸收量,取决于作物种类、土壤类型、农药的性质以及土壤中六六六的浓度。根据六六六的作物残留与土壤残留相关性分析,作物残留与土壤残留间呈正相关。在块根类作物中,胡萝卜吸收量最大,其次为马铃薯>花生>白薯,其它作物为大豆>谷子。胡萝卜对六六六的吸收量不仅比其他作物大,而且超出了土壤中六六六的残存量。因此,即使在六六六停用的情况下,六六六仍然有污染作物的可能。

1971年以后,日本、美国、西德等一些发达国家先后停止使用六六六等高残留农药。我国由于长期使用此种农药已造成了环境的严重污染,威胁人身健康的事实已为人们所熟知。据国外报道(川源哲城,1973),通过作物吸收,超出允许卫生标准是可能的。但在国内对这个问题尚未引起足够的重视。本文研究的目的在于了解不同作物对六六六吸收能力及其可能造成的食物污染。

一、试验材料及方法

1. 田间小区试验

供试农药为6%的六六六粉剂。六六六原粉中含有 α 、 β 、 γ 、 δ 4种异构体,其组成分别为67%、10%、15%、8%。6%六六六粉剂系指含 γ 体六六六6%。实际上0.5公斤6%的六六六粉剂,只含六六六原粉0.2公斤。由于六六六为非水溶性农药,易积存于土壤表层(Sharom等,1981),故每亩耕作层土壤以150,000公斤计算,则每亩施入:(I)0.5、(II)1.5、(III)2.5、(IV)3.5公斤6%的六六六粉剂,被处理的土壤中六六六的浓度应为:(I)1.3333、(II)3.9999、(III)6.6665、(IV)9.3333 ppm。处理小区面积为0.5—2.0分,每处理重复二次。施药方法:以六六六拌细土(六六六:细土=3:40),彻底混匀后

撒施全田, 立即耕耙、播种供试作物。不同浓度处理的同种作物, 栽培管理条件一致。大豆、马铃薯和胡萝卜试验田设在北京本所农场。花生、白薯设在山东胶县。谷子设在山西。

2. 试样的处理与检测

供试作物成熟后, 依梅花法取样。取其作物各部位样品 1—2 公斤。风干、粉碎后避光保存。根部用水冲洗泥土后按上述步骤进行。土壤随作物同步取样, 按四分法取其 1—2 公斤, 风干后过 60 目筛装瓶保存备用。作物的根部、茎叶和可食部位, 每个处理样品取 5—10 克, 用索氏抽提器抽出残留农药, 土壤用振荡法提取。全部样品均系浓硫酸净化, 浓缩定容, 气相色谱仪检测。气相色谱条件:

仪器: VARIAN-3760

检测器: Ni^{63}ECD

填充柱 (玻璃柱, 长 2 米): 担体 Chromosorb W. HP 80—100 目, 涂有 1.6% OV—17 + 6.4% OV—210

载气: 高纯氮 99.999% 30 (毫升/分)

检测器温度: 240°C

进样口温度: 230°C

柱温: 180°C

在上述条件下, 六六六、滴滴涕各异构体及其代谢产物都能得到良好分离, 回收率在 80% 以上, 符合要求。

二、结 果 与 讨 论

1. 土壤中六六六的浓度与作物吸收量的关系

根据 6 种作物、4 种浓度处理的土壤, 从施药到收获间隔 91—169 天的小区试验结果 (表 1) 表明: 作物对六六六的吸收量因作物种类和部位不同差异甚大。可食部位在地上的

表 1 作物对六六六的吸收量*

Table 1 Amounts of BHC absorbed by crops

单位: ppm

作物	处 理	各部位吸收量				根 部				茎 叶				可 食 部 位			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
大 豆		0.4890	0.5281	0.3601	1.9652	0.3259	0.4068	0.6425	0.9435	0.1219	0.2414	0.8950	1.0150				
谷 子		0.5390	0.7640	1.0120	1.0180	0.3710	0.3900	0.4220	0.4530	0.2470	0.2940	0.3930	0.4560				
花 生		1.3660	1.4960	1.6777	1.7875	0.8526	0.8693	1.0950	1.1085	0.3481	0.3534	0.3621	0.4628				
胡 萝 卜		/	/	/	/	1.8200	2.2220	2.2100	2.7600	0.2230	0.3690	0.9540	1.0220				
马 铃 薯		1.0095	1.6930	1.9564	3.0413	0.7821	1.0335	1.8358	2.8640	0.2560	0.3585	0.4560	0.5140				
白 薯		0.5835	0.6565	0.7787	0.8890	0.4457	0.6847	0.6959	0.7888	0.0597	0.0876	0.1119	0.1041				

* 以干重计

作物大豆>谷子；可食部位在地下的作物胡萝卜>马铃薯>花生>白薯。供试作物各部位的吸收量均表现为根部>茎叶>可食部位。而且作物各部位对六六六的吸收量，随土壤中六六六施入浓度的增大而递增。可食部位的吸收量与施药浓度间的关系符合于 $Y = A \cdot e^{B \cdot X}$ 的指数回归方程（表 2）。其相关系数在 0.85—0.99 之间。作物各部位对六六六的吸收量与收获时

表 2 作物对六六六的吸收量与土壤残留的关系

Table 2 Relations between amounts of BHC absorbed by crops and residues in soils 单位：ppm

作物		各部位吸收量 处 理	土 壤 (1)				土 壤 (2)				可 食 部 位			
			I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
大豆			1.3333	3.9999	6.6665	9.3333	0.2826	0.3000	0.3900	0.4573	0.1219	0.2414	0.8950	1.0150
谷子			1.3333	3.9999	6.6665	9.3333	0.2180	0.1200	0.2350	0.2480	0.2470	0.2940	0.3930	0.4560
花生			1.3333	3.9999	6.6665	9.3333	0.2865	0.3180	0.3150	0.5213	0.3481	0.3534	0.3621	0.4628
胡萝卜			1.3333	3.9999	6.6665	9.3333	0.0560	0.1090	0.1616	0.3285	0.2230	0.3690	0.9540	1.0220
马铃薯			1.3333	3.9999	6.6665	9.3333	0.1026	0.2542	0.5403	0.8169	0.2560	0.3585	0.4560	0.5140
白薯			1.3333	3.9999	6.6665	9.3333	0.2286	0.4500	0.6034	0.9776	0.0597	0.0876	0.1119	0.1041

作物		各部位吸收量 处 理	土壤六六六的施入浓度与可食 部位吸收量的回归方程	相关系数 (γ)	收获时土壤中六六六的 残留与可食部位的回归方程	相关系数 (γ)
大豆			$Y = 0.0872e^{0.2876x}$	0.96	$Y = 5.400X - 1.350$	0.97
谷子			$Y = 0.2206e^{0.0789x}$	0.99	$Y = 2.750X - 0.230$	0.99
花生			$Y = 0.3176e^{0.0330x}$	0.85	$Y = 0.500X + 0.200$	0.99
胡萝卜			$Y = 0.1766e^{0.2069x}$	0.96	$Y = 2.920X + 0.160$	0.85
马铃薯			$Y = 0.2402e^{0.0874x}$	0.98	$Y = 3.470X + 0.280$	0.97
白薯			$Y = 0.0603e^{0.0717x}$	0.88	$Y = 0.060X + 0.060$	0.78

(1) 播种时土壤即施入土壤中六六六的浓度；(2) 收获时试验小区田土壤；(3) 剔除可疑数字 0.1200

土壤中的残留量之间也表现为：随着土壤中六六六的残留量增大作物各部位吸收量增加的规律。经回归与相关分析表明：供试作物可食部位对六六六的吸收累积量同土壤中的残留量之间，符合于 $Y = A + BX$ 线性回归方程（表 2）。且大豆、花生、马铃薯和谷子中六六六的吸收量与土壤中的残留量呈显著正相关，相关系数 γ 为 0.97—0.99。胡萝卜和白薯呈正相关，相关系数 γ 为 0.78—0.85。纵观作物的其他部位亦有类似的规律。

2. 作物的吸收率

以收获时作物中农药的浓度除以收获时土壤中农药的浓度计算吸收率。不同作物对六六六的吸收率差异较大。如以 4 种浓度处理供试作物可食部位的均值进行比较，结果为：胡萝卜>谷子>花生>马铃薯>大豆>白薯。各种作物不同部位的吸收率也不一致，其茎叶表现为胡萝卜>马铃薯>花生>谷子>大豆>白薯。根部为花生>马铃薯>谷子>大豆>白薯。同种作物不同部位对六六六的吸收率同样表现为根部>茎叶>可食部位。且作物各部位对六

六六的吸收率(表3)表现为:随着土壤中六六六浓度的增大,作物的吸收率减少。

表 3 作物的吸收率与不同计算方法

Table 3 Absorbed ratio of crops and various counting methods

作物	方法 项 目	A (%) ¹⁾			B (%)			C (%) ²⁾		
		根	茎 叶	可食部位	根	茎 叶	可食部位	根	茎 叶	可食部位
白 薯	(I)	226	195	26	44	33	4	43	33	4
	(II)	146	152	19	16	17	3	16	17	3
	(III)	129	115	18	12	10	2	12	10	2
	(IV)	95	81	11	10	8	1	10	8	1
	均 值	155	136	19	20	17	3	20	17	3
大 豆	均 值	291	156	94	23	14	10	22	14	10
谷 子	均 值	431	215	177	22	13	10	22	13	10
花 生	均 值	457	287	109	46	28	10	46	28	10
马 铃 薯	均 值	600	465	134	45	35	9	45	35	9
胡 萝 卜	均 值	/	1821	409	/	63	13	/	63	13

1) A,B,C

$$A \text{ 法吸收率} = \frac{\text{作物中农药的浓度}}{\text{收获时土壤中农药的浓度}} \times 100$$

$$B \text{ 法吸收率} = \frac{\text{作物中农药的浓度}}{\text{播种时施入土壤中农药的浓度}} \times 100$$

$$C \text{ 法吸收率} = \frac{\text{作物中农药的浓度}}{\text{播种时施入土壤中农药的浓度} + \text{土壤中农药的背景浓度}} \times 100$$

2) C法中土壤中农药的背景值均小于0.0700ppm

正确表示作物的吸收率是很困难的(川源哲城, 1973, 1977), 在此至少可以设想3种方法: (A) 作物中农药的浓度除以收获时土壤中农药的浓度; (B) 作物中农药的浓度除以播种时施入土壤中农药的浓度; (C) 作物中农药的浓度除以播种时土壤中农药的浓度与施入土壤中农药的浓度之和。分别用3种不同的方法, 计算白薯的吸收率(表3), 其趋势为依A法、B法和C法的顺序降低。A法与B法比较, 根部A法是B法的5—11倍, 茎叶是B法的6—11倍, 块根是B法的7—11倍。B法与C法比较, 二者几乎完全吻合。所以在实际应用上, 只需考虑A法与B法的可行范围。根据农药在环境中的全部行为, 一般认为: A法用途广泛, B法用于模拟试验。

3. 六六六在作物各部位间的分配

以作物的根、茎叶和可食部位中六六六的浓度除以植株各部位浓度之和, 可得出该农药在作物各部位间的分配比。为了便于比较, 在此列出了供试作物在4种浓度处理情况下, 各部位均值的分配比(表4)。

表 4 作物各部位间六六六残留的分配比 (%)

Table 4 Distribution ratio of BHC residues in various crops

作物	作物部位	根 部	茎 叶	可 食 部 位
大 豆	豆	49	28	23
谷 子	子	52	27	21
花 生	生	54	33	13
胡 萝 卜	萝 卜	/	79	21
马 铃 薯	薯	49	40	21
白 薯	薯	50	44	6

根部约占一半, 且根>茎叶>可食部位。进一步证实了作物对六六六的吸收趋势为根>茎叶>可食部位。

为了验证结果的准确性及可靠程度, 在此, 对表 1 结果进行了变量分析 (表 5)。由变

表 5 变 量 分 析

Table 5 Variable analyse

项 目	变 异 来 源	DF	SS	MS	F	F _{0.05}
胡 萝 卜	部 位	2	11.5119	2.3992	11.9780	4.46
	处 理	4	1.0436	0.5108		
	误 差	8	0.3210	0.2003		
	总 变 异	14	12.8765			
马 铃 薯	部 位	3	6.9345	1.5204	3.2809	3.49
	处 理	4	5.8269	1.2070		
	误 差	12	2.5766	0.4634		
	总 变 异	19	15.3383			
白 薯	部 位	3	1.0255	0.5847	4.2772	3.49
	处 理	4	0.7718	0.4393		
	误 差	12	0.2241	0.1367		
	总 变 异	19	2.0214			
大 豆	部 位	3	1.2281	0.6398	2.8100	3.49
	处 理	4	2.5056	0.7914		
	误 差	12	0.6172	0.2268		
	总 变 异	19	4.3509			
谷 子	部 位	3	0.8359	0.5278	3.8723	3.49
	处 理	4	0.2776	0.2634		
	误 差	12	0.2228	0.1363		
	总 变 异	19	1.3363			
花 生	部 位	3	3.3152	1.0512	4.1030	3.49
	处 理	4	1.7306	0.6578		
	误 差	12	0.7874	0.2562		
	总 变 异	19	5.8332			

量分析可知:谷子、花生、白薯各检测部位残留量的实际 F 值分别为3.8723、4.1030、4.2772,均大于理论 $F_{0.05} = 3.49$,达显著标准;胡萝卜为11.9780,远大于理论 $F_{0.01} = 5.85$,达极显著标准。由此可见,这几种作物各部位对六六六吸收能力上的差异,并非分析误差及其他干扰因素所致,所得结果可靠。

4. 六六六在土壤中的消解

6%六六六粉剂中含有4个异构体,其中 α/γ 、 β/γ 、 δ/γ 分别为4.50、0.67、0.53。一

表 6 六六六各异构体同 γ 体的比率
Table 6 Ratio of BHC isomer to γ -BHC

处 理 项 目 异 构 体	大 豆 田			白 薯 田		
	α/γ	β/γ	δ/γ	α/γ	β/γ	δ/γ
6%六六六	4.50	0.67	0.53	4.50	0.67	0.53
(I)	1.90	0.83	0.58	1.29	3.71	1.07
(II)	2.33	4.17	0.58	1.45	5.60	1.00
(III)	5.00	7.57	0.77	1.60	12.17	1.85
(IV)	4.70	7.86	0.77	1.60	13.00	1.00

表 7 六六六在土壤中的消解率*
Table 7 Rations of BHC dispelled in soils

作 物	从施药到收获间 隔时间 (天)	施入土壤六六六的浓度 (ppm)		收获时土壤中六六六的浓度 (ppm)	消 解 率 (%)	残 留 率 (%)
大 豆	163	(I)	1.3333	0.2826	79	21
		(II)	3.9999	0.3000	92	8
		(III)	6.6665	0.3900	94	6
		(IV)	9.3333	0.4573	95	5
谷 子	163	(I)	1.3333	0.2180	84	16
		(II)	3.9999	0.1200	97	3
		(III)	6.6665	0.2350	97	3
		(IV)	9.3333	0.2218	98	2
花 生	161	(I)	1.3333	0.2865	78	22
		(II)	3.9999	0.3180	92	8
		(III)	6.6665	0.3150	95	5
		(IV)	9.3333	0.5213	94	6
马 铃 薯	91	(I)	1.3333	0.1026	92	8
		(II)	3.9999	0.2542	94	6
		(III)	6.6665	0.5403	92	8
		(IV)	9.3333	0.8169	91	9
白 薯	169	(I)	1.3333	0.2286	82	18
		(II)	3.9999	0.4500	89	11
		(III)	6.6665	0.6034	91	9
		(IV)	9.3333	0.9776	90	10

* 消解率 = $\frac{\text{施药浓度} - \text{实测浓度}}{\text{施药浓度}} \times 100$

旦六六六进入土壤之后,各异构体之间的比值发生急剧变化。(川原哲城,1973、1977; Lichtenstein, 1959; Macral等, 1967; Yule等, 1967; Yoshida等, 1970; 马瑞霞, 1983)。白薯田和大豆田的结果(表6)表明:施药5个月后的土壤中六六六各异构体的比值, α/γ 比原粉小, β/γ 比原粉大。换言之 α -666的消解速率大于 β -666。六六六各异构体在土壤中的消解速率为 α -666 $>$ γ -666 $\approx$ δ -666 $>$ β -666。又据6种作物农田土壤中六六六的消解动态(表7)表明:当土壤中施入六六六浓度为1.3333ppm时,3—5个月内消解80%左右。当土壤中施入6.5555ppm时,3—5个月内消解90%以上。换言之,六六六在土壤中的消解速率,不仅与该农药在土壤中的浓度有关,而且也异于六六六在土壤中消解95%需要3—11年的报道(Sharom等, 1981)。同时也否定了“氯苯结构微生物难以攻击和利用”的观点。

六六六在环境中运动的主要归宿是土壤,该农药停用以后,它的土壤残留可能成为污染作物的主要来源。依此次研究结果:作物对六六六的吸收量,随土壤残留的增大而递增。且因作物种类不同而不同。因此,控制土壤中六六六对作物的污染,可采用如下两种措施:

1) 加速土壤中残存六六六的消解 提高土壤中残存六六六消解速率最有效的方法是使之成为淹水状态和增施堆肥引入能够降解该农药的微生物群落,如*Achrobacferium*、*Alcaligenes*、*Bacillus*、*Polymy*、*Bacillus*、*Macerans*、*Bacillus coli*、*Escherichia coli*以及*Rhizobium*等属的微生物(马瑞霞, 1983)。其次采用多次耕耘,使耕作层土壤中的六六六暴露在土壤表面加速光解过程的进行。当然向土壤中添加有机或无机物改变土壤的理化性质也可以促进六六六的消解。不过后者难于推广。

2) 控制作物对六六六的吸收 控制作物对农药的吸收,通常有两种措施。一是降低土壤中农药的浓度,借耕耘降低土壤中农药的浓度的事例在国外也可见到(川源哲城, 1973)。如土壤中农药残留量为0.123ppm的田块,若深耕到100厘米深,其浓度就降到30%。又如,土壤中含有残留农药量为0.73ppm田块,若作15厘米耕耘,则降到0.67ppm,如作30厘米耕耘,则可降到0.59ppm。当然,最重要最方便的措施是严禁在污染严重的田块上种植吸收率高的作物类型。如胡萝卜、马铃薯等可食部位在地下的作物或油料作物,如大豆等。应改种高秆、淀粉型作物如玉米或经济作物如棉花等。

三、初步结论

1. 根据6种作物在4种浓度六六六处理的小区试验结果表明:供试作物各部位对六六六的吸收量,均随土壤中施入六六六的浓度增大而递增。回归与相关分析表明:供试作物可食部位对六六六的吸收符合于 $Y = A \cdot e^{B \cdot X}$ 的指数回归方程。

2. 供试作物对六六六的吸收累积量与收获时同步取样的土壤中六六六的残留量经回归与相关分析表明:符合 $Y = A + BX$ 的线性回归方程。且大豆、花生、马铃薯和谷子呈显著相关,胡萝卜和白薯呈正相关。纵观作物的其他部位亦有类似规律。

3. 作物对六六六的吸收量因作物种类和部位不同差异甚大。可食部位在地上的作物大豆 $>$ 谷子,可食部位在地下的作物,胡萝卜 $>$ 马铃薯 $>$ 花生 $>$ 白薯。供试作物各部位的吸收量均表现为根 $>$ 茎叶 $>$ 可食部位。

4. 以收获期作物中农药的浓度除以收获时土壤中农药的浓度计算吸收率,不同作物间

对六六六的吸收率差异极大。以4种浓度处理的均值比较为：胡萝卜>谷子>花生>马铃薯>大豆>白薯。各种作物不同部位间的吸收率也不尽一致，其茎叶表现为胡萝卜>马铃薯>花生>谷子>大豆>白薯。同种作物不同部位对六六六的吸收率同样表现为根>茎叶>可食部位。且可食部位对六六六的吸收率则随土壤中该农药浓度的增大而递减。

5. 六六六在土壤中的消解速率，随土壤中该农药的浓度增大而递增。

参 考 文 献

- 马瑞霞 1983 关于六六六、滴滴涕的降解问题。植物保护 9(4):40—41。
 Lichtenstein, E.P. 1959 Absorption of some Chlorinated Hydrocarbon Insecticides from soils into Various Crops. *J. Agr. Food. Chem.* 7(6):430—433.
 Macral, I.C., K.Raghu and I.F.Castro 1967 Persistence and biodegradation of four common isomers of benzene hexachloride in submerged soils. *J. Agr. Food. Chem.* 15:911—914.
 Sharom, M.S., F.L.Meen and C.R. Harris 1981 Movement of insecticides in the environment and Biodegradability. *CRC. Press, Inc.* 111:143—166.
 Yule, W.N., M. Chiba and H.V. Morley. 1967 Fate of insecticide residues. Decomposition of lindane in soil. *J. Agr. Food. Chem.* 15:1000—1004.
 Yoshida, T. and T.F. Castro. 1970 Degradation of gamma-BHC in rice soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34:440—442.
 川源哲城 1973 有机盐素杀虫剂の土壤中における残留と消長。植物防疫 27(10):402—406。
 川源哲城 1977 有机盐素杀虫剂の土壤残留と作物による吸収。植物防疫 25(9):362—366。

ABSORPTION OF BHC FROM SOILS INTO VARIOUS CROPS

Yao Jianren Jiao Shuzhen Zhao Fuzhen Hwang Hongying

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences)

Xia Xingyun Guo Yongshang Zhang Xueyu

(Institute of Plant Protection, Shanxi Academy of Agricultural Sciences)

This study was made of the extent to which BHC may be absorbed and translocated from treated soils into plant tissues. A series of small field plots were treated with 0.5, 1.5, 2.5, and 3.5 Kg/Mu of 6 % BHC at Beijing, Shan Dong, and Shan Xi provinces. This experimental results indicated that BHC were absorbed by crops. The absorbed amounts were depended on species of crops, soil type in which the crop had grown, character of BHC, and its concentration within the soil. Correlations calculated between residues in the crops and the soil revealed that BHC residues in the crops had the positive correlation with residues in the soils. Among the root crops, carrots absorbed the most residue of BHC>potatoes>peanuts>sweet potatoes and in other crops soybeans>millet. The carrots not only absorbed more BHC than other crops, but even accumulated great more BHC residuing than that of occurring in the soil. However, it is most likely that crops would become polluted by BHC even while we stop applying BHC.