

作物根系对土壤中老化 HCH-DDT 的富集作用

张福金^{1,3}, 何江^{1,2*}, 吕昌伟², 侯德坤^{1,2}, 张婷瑜², 张敏², 呼日乐达瓦¹, 张欣昕³

(1.内蒙古大学生命科学学院, 呼和浩特 010021; 2.内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021; 3.内蒙古农牧业科学院, 呼和浩特 010031)

摘要:在室温条件下,采用盆栽试验方法研究了小麦和玉米作物根系对自然污染土壤中不同水平老化 HCH、DDT 的富集作用及其影响机制。通过连续提取,将根系富集的有机氯农药分为弱吸着、强吸着和吸收 3 种不同形态。结果表明,作物对老化 HCH、DDT 的富集存在选择性。在 60 d 的试验周期内,玉米根系富集的 HCH、DDT 中 55.4%~62.2%为根表强吸着,23.3%~36.9%为根内吸收;而小麦根系中 HCH、DDT 的 73.8%~76.9%被根表强吸着,仅 15.4%~20.5%可以进入根系组织内部。不同形态组分中异构体及代谢物的组成比例差异化明显,其中吸收态以 β -HCH 为主,强吸着态以 p,p'-DDT、p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 为主。随着土壤污染水平的增加,小麦和玉米根系对 HCH、DDT 的富集总浓度增加,而生物蓄积系数逆浓度梯度增加,小麦根系的富集能力强于玉米。在控制污染水平的条件下,作物根系对土壤老化 HCH、DDT 的富集量与其根系比表面积大小和总脂含量极显著正相关,而向根系深层组织运移的过程主要受总脂含量控制。

关键词:老化 HCH-DDT;根系;土壤;富集作用;连续提取

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)07-1265-08 doi:10.11654/jaes.2014.07.002

Accumulation of Aged HCH-DDT by Corn(*Zea mays* L.) and Wheat(*Triticum aestivum* L.) Roots from Soils

ZHANG Fu-jin^{1,3}, HE Jiang^{1,2*}, LÜ Chang-wei², HOU De-kun^{1,2}, ZHANG Ting-yu², ZHANG Min², Khureldavaa Otgonbayar¹, ZHANG Xin-xin³
(1.College of Life Sciences, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2.College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 3.Inner Mongolia Academy of Agriculture and Animal Husbandry, Hohhot 010031, China)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) in soils may still impact plants though their uses were stopped 30 years ago. In this study, the accumulation of aged HCH-DDT by corn (*Zea mays* L.) and wheat (*Triticum aestivum* L.) roots from naturally contaminated soil was studied in a pot experiment to access the phyto-bioavailability of aged OCPs. HCH and DDT were extracted sequentially to measure weakly adsorbed, strongly adsorbed, and absorbed fractions in root tissues. The results showed that corn and wheat accumulated aged HCH and DDT selectively. After 60 days of exposure, corn roots strongly adsorbed about 55.4%~62.2% of the total HCH and DDT detected on the root surfaces, but absorbed approximate 23.3%~36.9% into the roots. Wheat roots adsorbed 73.8%~76.9%, but absorbed only 15.4%~20.5% of the HCH and DDT detected. Differences in the ratios of isomers and metabolites were found in different fractions. The absorbed fraction was mainly β -HCH, whereas strong adsorbed fraction was p,p'-DDT, p,p'-DDE and p,p'-DDD. The accumulation of HCH and DDT in crop roots increased, but bioaccumulation factor (BAF) decreased with their concentrations in soils. Wheat roots accumulated HCH and DDT greater than corn roots did. The concentrations of HCH and DDT in crop roots were significantly positively correlated with root specific surface area and total lipid contents. The absorbed fractions of HCH and DDT in root tissues were controlled mainly by total lipid contents.

Keywords: aged HCH-DDT; crop roots; soil; accumulation; sequential extraction

收稿日期:2013-12-13

基金项目:内蒙古科技应用与开发项目(20110516);内蒙古农牧业科学院青年创新基金项目(2009QNJJN01)

作者简介:张福金(1976—),男,博士,副研究员,主要从事农产品质量安全与污染生态学研究。E-mail:dizhangl@163.com

*通信作者:何江 E-mail:ndjhe@imu.edu.cn

有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 六六 (Hexachlorocyclohexane, HCH) 和 DDT 是土壤中典型的持久性有机污染物之一^[1], 通过食物链可进入人体, 造成肝脏、肾脏及中枢神经损害并可产生致癌作用^[2-3], 引发环境类激素效应^[4], 危害人类健康。中国从 20 世纪 50 年代开始生产至 1983 年全面禁止使用以来, 共生产了 40 万 t DDT 和 490 万 t HCH^[5], 为农业病虫害防治发挥了作用。OCPs 由于具有环境持久性和历史的巨大使用量, 使得这类化学污染物至今在全国各地的土壤中仍有一定浓度残留^[6], 在局部地区如菜田、农药生产厂周边残留浓度更高^[7-8], 且在很多农产品中存在检出^[9-10]。通常认为, 土壤中的 OCPs 可以分配到土壤有机质中, 并最终进入玻璃态有机质的内部^[11]; 或者随孔隙水扩散至土壤团聚体结构的微孔中, 并随时间的推移束缚在更深的高能吸附点位上^[12-13]; 也可与土壤固相形成较强的共价键或氢键, 长久结合^[14], 从而长期滞留于土壤中并形成老化^[15]。因此分配在土壤中老化的有机污染物被解吸和生物利用的能力将大大降低^[14-15], 然而这类老化的化学物质并未真正从土壤中消失, 环境条件的改变可使其重新释放, 并表现出一定的生物有效性^[16-18]。植物可以通过根系和叶片等组织吸收有机污染物, 并在植物体内运转累积^[19-20]。鉴于目前对土壤中老化 HCH 和 DDT 的作物根际效应特别是其在农作物根系累积的过程及其分配机制还缺乏深入系统的研究, 本文通过室温盆栽试验模拟方法, 应用改进的连续提取技术, 研究室温环境下土壤中自然老化 DDT 和 HCH 在小麦和玉米根系的富集能力及形态分布, 进一步揭示有机氯农药在作物根系界面的迁移和形态变化规律, 并探讨影响根系富集的机制, 研究结果可为有机氯农药在土壤-作物系统中迁移的阻控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试土壤

供试土壤选自内蒙古农牧业科学院的农业试验

田, 该区域在 1983 年以前有有机氯农药的使用历史。于污染区域耕作层 (0~20 cm) 集中挖取含有 OCPs 污染浓度较高 ($2\,600.75\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和较低 ($280.62\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 的两个地块土壤各 200 kg, 除去石块和根系碎屑, 过 20 目筛, 按照不同比例均匀混和, 配制成多系列污染水平的自然老化土壤样品 (污染浓度由低到高分别编号为 T1、T2、T3、T4), 并于室温下平衡一周后装于直径 15.5 cm、深度 15 cm 的聚乙烯盆钵中, 每盆装鲜干土 2.5 kg ($1.6\text{ kg}\cdot\text{盆}^{-1}$, 风干)。土壤类型为潮土, 各处理土壤中老化 HCH 和 DDT 的实测浓度及其他基本理化性质见表 1。

1.1.2 供试作物

试验用小麦 (*T.aestivum* L. P14 号)、玉米 (*Zea mays* L. P17 号) 种子均由内蒙古农牧业科学院提供。选择均一饱满的种子, 经双氧水处理、25 °C 下培养 42~48 h 催芽, 再经蒸馏水洗净后播种。

1.1.3 试剂及仪器

HCH、DDT 混合标准样品 (包括 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH; p,p'-DDT、o,p'-DDT、p,p'-DDE 和 p,p'-DDD), 购自百灵威, 纯度 93%~99%。丙酮、正己烷均为优级纯, 氯化钙、无水硫酸钠均为优级纯 (天津化学试剂二厂)。水为二次蒸馏水, 硅胶 (100~200 目) 和无水硫酸钠在 130 °C 烘 16 h 后使用。化学肥料使用尿素、磷酸氢二铵和氯化钾 (江苏华昌化工有限公司)。Aglient 6890N/5973N 气相色谱质谱联用仪, 使用 DB-5ms、30 m×0.25 mm×0.25 μm 石英毛细管柱。

1.2 试验设计

盆栽试验于 2010 年 3 月至 6 月在内蒙古农牧业科学院智能温室内进行。试验设 4 个污染水平, 在每个污染水平的土壤上分别种植小麦 (X) 和玉米 (Y) 作物, 并设种植作物的无污染处理对照 (CK), 共计 5 处理, 每个处理 3 次重复。试验中每盆均加入基肥 N 300 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、P 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、K 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 浇自来水至田间持水量的 40%, 用农用地膜将盆口密封, 室内平衡 1 周, 小麦每盆播种 20 粒, 待发芽后间苗留 10 株; 玉米每盆播种 10 粒, 发芽后间苗留 5 株。同时

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the tested soils

土样	pH	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	粘粒/%	全氮/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效钾/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\Sigma\text{HCH}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Sigma\text{DDT}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Sigma\text{OCPs}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
T1	8.33	22.73	20.24	2.6	2.35	9.51	142.8	81.76±8.95	221.58±5.36	303.35±4.12
T2	8.32	22.77	20.11	2.6	2.33	9.58	145.7	217.37±5.49	645.85±44.13	863.22±47.01
T3	8.35	22.68	20.28	2.7	2.39	9.61	144.4	457.64±26.52	1 211.29±82.09	1 668.94±63.25
T4	8.37	22.82	20.36	2.7	2.41	9.73	146.2	529.34±28.81	1 940.47±40.16	2 469.81±66.93

注: T1~T4 为处理水平; $\Sigma\text{OCPs}=\Sigma\text{HCH}+\Sigma\text{DDT}$; 表中数值为平均值或平均值±标准偏差。下同。

用农用地膜保持植物地上部分与土壤分开。

试验期间,温度、光照强度和光照时间等条件相同。由于本供试土壤相对粘重,土壤湿度过大时不利于作物生长,为保持与田间生产条件一致,土壤水分维持在田间持水量的 50%(称重补水法)。小麦和玉米出苗 60 d 后整株采样,用蒸馏水充分淋洗滤纸蘸干表面水分,将地上部(包括茎叶)和根部分离,并测量各部分鲜重。根系分成两部分,一部分用于测试比表面积、含水量及总脂含量,另一部分用于测试 HCH、DDT 含量,来不及测试的样品于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温保存。盆中土样混匀后,四分法采集,自然阴干、过 60 目筛, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温保存待测试。

1.3 样品分析

1.3.1 土壤理化指标及植物生物量、水分、总脂质含量指标测定

土壤有机质、pH、全氮、全磷、全钾、粘粒、阳离子交换量等基本理化性质按常规方法^[21]测定。

植物生物量、水分测定均采用烘干法^[22];植物总脂质含量测定参考 Simonich 等^[23]的方法;根系比表面积测量采用甲烯蓝染色法测定^[24]。

1.3.2 土壤样品中 HCHs 和 DDTs 总量的提取

准确称取 10.0 g 风干土壤(过 60 目筛),置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 60 mL 丙酮/正己烷($V/V=1:1$)混合提取剂,浸泡过夜后,超声提取 25 min(温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,能量 100%);提取液经无水硫酸钠干燥过滤后,向残渣中加入 40 mL 丙酮/正己烷混合液重复提取 2 次,合并提取液浓缩至近干,加入 1.0 mL 正己烷溶解,过弗罗里硅土 SPE 小柱待净化,氮吹至 1.0 mL,进 GC-MS 分析。

1.3.3 植物根系中多形态 HCHs 和 DDTs 的连续提取

依据根系中有机物的多形态划分及提取方法原理^[25-26],本研究用于提取植物组织各形态污染物的方法具体如下:

A(弱吸着态):称取 5.0 g 新鲜组织样品,用去离子水清洗表面,加入 15 mL CaCl_2 溶液($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)浸泡,并在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 10 min,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,滤液用 15 mL 正己烷分 3 次反萃取后,减压浓缩定容至 1.0 mL,待分析。

B(强吸着态):向上一部处理的残留样品中加入 20 mL 丙酮/正己烷混合提取液,浸泡 30 min, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 3 min 后过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,滤液浓缩至 1.0 mL,待分析。

C(吸收态):将经前两步处理的组织样品剪碎,

冷冻干燥后,用 20 mL 丙酮/正己烷混合提取液超声提取两次,合并提取液浓缩定容至 1.0 mL,待分析。

上述 A、B、C 三者之和即为植物富集总量。

1.3.4 GC-MS 测试方法

质谱条件:进样口温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,接口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,电离电压 70 eV。柱箱 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 起步以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保留 10 min。高纯氦气作载气,恒定流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$ 。外标法定量,校正点的浓度范围为 $1.0\sim 500\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

质量控制:每批样品分析同时进行方法空白、基质加标、回收率以及样品平行测定控制。具体为每 10 个样品加测 1 个标准品和 1 个平行样,每批次做 1~2 个质控和 1 个空白。实际样品测定结果以两份平行样的平均值再除以回收率进行校正后给出。8 种 OCPs 混标($10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的基质回收率范围为 $74.1\%\sim 102.4\%$,相对标准偏差为 $5.1\%\sim 15.1\%$, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 的 LODs 值分别为 0.010、0.013、0.022、0.098、0.004、0.007、0.026、0.032 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.3.5 数据处理

作物根系对土壤中老化 HCH、DDT 的富集能力采用生物蓄积系数(Bioaccumulation factor, BAF)给出,计算式为:

$$\text{BAF}=C_1/C_0$$

式中:BAF 为作物或作物某个部位对土壤中有机氯农药的蓄积系数; C_1 为作物或作物某个部位中有机氯农药的残留浓度, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 为土壤中有机氯农药的初始残留浓度, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

实验数据经 Microsoft Excel 2003 基本处理后,用数据处理软件 SPSS 16.0 进行新复极差法的差异显著性检验及相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 小麦和玉米根系中 HCH、DDT 的富集量

农作物对土壤中有机氯农药的吸收途径主要通过根部的富集作用。盆栽试验表明(表 2),在 60 d 的生长期,小麦和玉米作物根部富集有机氯农药的浓度均随处理浓度的增加而增加;相同土壤污染水平下,小麦根部富集总有机氯农药的浓度均高于玉米。不同土壤处理下,小麦根部的富集浓度从 T1 的 $1\,337.13\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 T4 的 $7\,958.37\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,增长了 4.9 倍,二者是相同处理下玉米根部富集浓度的 3.45~3.88 倍。

从富集总量上看,玉米作物根部富集的有机氯农药总量在 T1~T4 水平间持续增加,而小麦根部富集的有机氯农药总量在 T3 水平时达最大值呈先增后降趋势,根系对污染物的富集总量与富集浓度和生物量有关。试验显示,T4 水平下小麦根系的干物质量为 $0.42 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$,低于 T1~T3 水平下平均生物量($0.59 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$),而玉米的生物量变化不大(平均值为 $1.59 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$)。比较而言,在 T1~T3 水平下,小麦根部富集总量是玉米的 1.33~2.02 倍;而在 T4 水平下,小麦的根系富集总量低于玉米。

不同作物根系对土壤 HCH、DDT 的蓄积能力存在差异(图 1)。小麦和玉米根系对 HCH、DDT 的富集浓度均随土壤污染水平的增加而增加,小麦对 HCH 和 DDT 的富集浓度均高于玉米。整体上,作物根部对 DDT 的富集浓度及其总量均高于 HCH,这种一致性的表现可能与土壤污染物的供应量有关。

生物蓄积系数(BAF)可以用来比较不同作物从土壤中吸收累积污染物的能力。由作物根系富集浓度与土壤污染供应浓度的比值来看(图 1),玉米和小麦根系对 HCH、DDT 的 BAF 值均随土壤污染供应浓度的增加呈降低趋势。经过 60 d 生长后,小麦根部 HCH 的 BAF 值范围是 4.51~4.12,为玉米的 3.78~5.40 倍,

而小麦根部 DDT 的 BAF 值在 3.54~2.90 范围内,为玉米的 2.96~3.29 倍,表明小麦具有更强的有机氯农药蓄积能力,且根部对 HCH 的生物蓄积系数高于 DDT。通常认为,污染物的辛醇-水分配系数 K_{ow} 值越小(如 HCH: $K_{ow}=2.79\sim3.81$)^[1]越有利于从土壤向根系迁移,而 K_{ow} 值越大(如 DDT: $K_{ow}=6.33\sim6.91$)^[1]越容易在植物体内累积。由于实际供试土壤中自然老化的 Σ HCH 浓度远低于 Σ DDTs(表 1),小麦和玉米根系中 HCH 单位质量载荷不及 DDT。

2.2 根系 HCH、DDT 的富集形态

有机氯农药在根系的富集形态不仅影响根对其吸收,也进一步影响污染物在整个作物体内的传输。根据 Jiao 等^[29]和 Schwab 等^[28]关于根系有机物的多形态划分及提取方法原理,以及孙向辉等^[26]在研究多氯联苯根系多形态提取中的实际应用,结合 HCH、DDT 的强疏水性,可以将植物根系富集的污染物分为吸收态、强吸着态、弱吸着态。利用不同极性溶剂连续提取法对作物富集的污染物进行的形态学分析表明,有机氯农药在小麦、玉米的根中形态分异明显(表 3)。

玉米根系中 OCPs 主要以吸收态和强吸着态存在,各处理间差异极显著($P<0.01$)。随着土壤处理浓度的增加,根系三个形态组分 OCPs 浓度均随土壤处

表 2 小麦、玉米根中 Σ OCPs 的浓度及总量

Table 2 Concentrations and total amounts of Σ OCPs in wheat and corn roots($n=3$, DW)

项目	CK	T1	T2	T3	T4
玉米					
浓度/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	ND	$344.47 \pm 91.83 \text{Ad}$	$938.67 \pm 153.06 \text{Ac}$	$1\,718.43 \pm 264.38 \text{Ab}$	$2\,287.30 \pm 268.04 \text{Aa}$
富集总量/ $\text{ng} \cdot \text{pot}^{-1}$	ND	$372.11 \pm 93.61 \text{Ad}$	$1\,170.11 \pm 220.14 \text{Ac}$	$2\,725.92 \pm 310.22 \text{Ab}$	$3\,566.39 \pm 372.38 \text{Aa}$
小麦					
浓度/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	ND	$1\,337.13 \pm 66.99 \text{Bd}$	$3\,122.09 \pm 451.86 \text{Bc}$	$6\,140.04 \pm 314.82 \text{Bb}$	$7\,958.37 \pm 430.62 \text{Ba}$
富集总量/ $\text{ng} \cdot \text{pot}^{-1}$	ND	$753.25 \pm 103.2 \text{Bc}$	$2\,039.76 \pm 221.82 \text{Bb}$	$3\,629.45 \pm 481.57 \text{Bab}$	$3\,324.83 \pm 592.57 \text{Aa}$

注:ND 为未检出;同行数据后不同大、小写字母表示处理间存在显著差异($P<0.05$)或极显著差异($P<0.01$);相同污染水平下同列数据后不同大、小写字母表示作物间存在显著差异($P<0.05$)或极显著差异($P<0.01$)。下同。

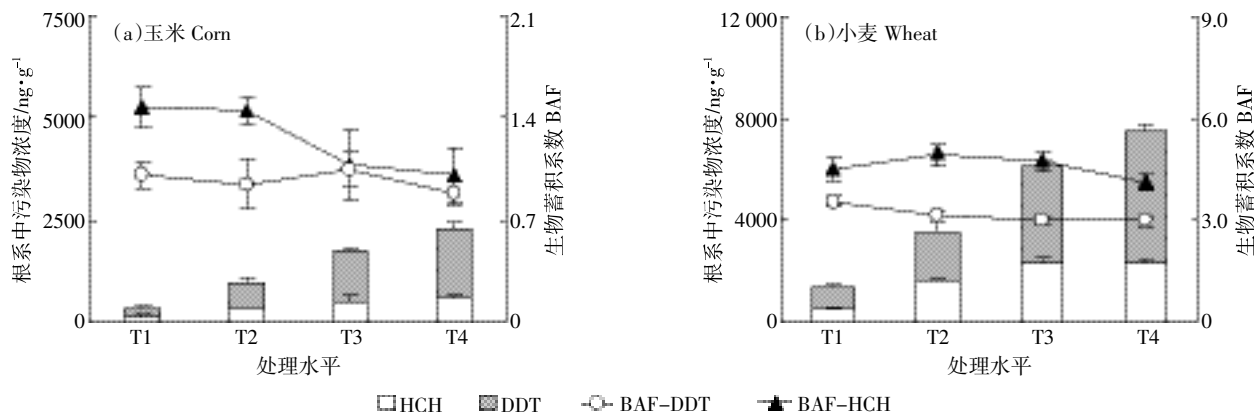


图 1 作物根系的 HCH、DDT 生物蓄积能力

Figure 1 Accumulation of HCH and DDT in crop roots

理浓度增加而增加,玉米根系中吸收态、强吸着态、弱吸着态的比例范围分别为 36.9%~23.3%、55.4%~62.2%和 7.6%~14.5%;小麦根系富集的 OCPs 污染物形态与玉米相似,三个形态比例范围分别为 20.5%~15.4%、73.8%~76.9%和 5.7%~8.1%。除吸收态在根系组成中的比例呈下降趋势外,强吸着态在较高的污染水平下也略有降低,但小麦根系中强吸着态的比例仍高出玉米 14~18 个百分点,且小麦、玉米对不同化合物的富集形态也存在差异(图 2)。

不同土壤污染水平下,玉米作物根系 HCH 吸收态、强吸着态、弱吸着态的浓度范围分别是 82.26~213.34、30.15~303.58 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 8.09~18.94 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, DDT 吸收态、强吸着态、弱吸着态的浓度范围分别为 44.80~318.97、160.99~1 119.35 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 18.19~283.12 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;小麦作物根系 HCH 三种形态组分的浓度范围分别是 133.50~569.65、477.72~1 594.13 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 32.15~165.81 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, DDT 三种形态组分的浓度范围分别是 140.95~789.61、608.67~5 157.07 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 44.14~548.76 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。玉米根系中 HCH 以吸收态和强吸着态为主,小麦根系中以强吸着态为主,且随着污染水平的增加占有机氯农药富集总量的百分比例降低;而玉米和小麦根系中 DDT 的主要赋存形态均为

强吸着态,且随着处理水平的增加在根中百分比逐渐升高(图 2)。

研究^[25-26]认为,土壤溶液中的有机物在进入植物根系的过程中,首先结合于根表分泌物或者到达根部细胞外胞壁内的自由孔道(为弱吸着态),进入根部自由孔道水溶液中的有机物会被植物细胞壁吸附(为强吸着态),之后跨过质膜,进入细胞质通道(吸收态),真正完成植物根系吸收。小麦、玉米等禾本科作物的根系表面积大,根表细胞吸附固定作用强烈,使得大部分 K_{ow} 较大的 DDT 仍滞留在根表浅层,而 K_{ow} 较小的 HCH 能够进一步向根系内部或植物其他组织迁移,但在本试验进行的 60 d 内,作物对 HCH、DDT 等疏水性有机污染物的吸收过程远未达到最终的吸附平衡。因此,随着土壤中(或土壤溶液当中)污染物的浓度增加,这种平衡趋向渐近饱和时,作物对其吸收和累积的速率逐渐降低,并表现出化合物的富集差异。

2.3 根系 HCH、DDT 的同系物组成

对小麦或玉米根系富集的 HCH、DDT 各异构体及其代谢物组成分析表明(图 3、图 4),根系中老化有机氯农药以 β -HCH、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 为主,占总成分的 75%~97%;而 α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、

表 3 小麦、玉米根部不同形态 OCPs 的含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 3 Concentrations of different fractions of OCPs in wheat and corn roots($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

作物	富集形态	T1	T2	T3	T4
玉米	吸收态	127.05±7.79Dd	288.40±9.55Cc	439.71±15.95Cb	532.31±28.62Ca
	强吸着态	191.13±14.71Cd	556.57±33.89Bc	1 039.28±64.86Bb	1 422.92±125.20ba
	弱吸着态	26.28±5.51Ed	93.69±3.31Dc	219.43±11.64Db	332.06±40.13Da
小麦	吸收态	274.45±14.40Bd	599.15±12.83Bc	995.21±55.95Bb	1 359.28±44.46Ba
	强吸着态	986.38±49.14Ad	2 203.57±119.52Ac	4 725.06±140.11Ab	6 751.20±114.73Aa
	弱吸着态	76.29±3.52Dd	249.36±13.17Cc	419.77±14.42Cb	714.55±22.53Ca

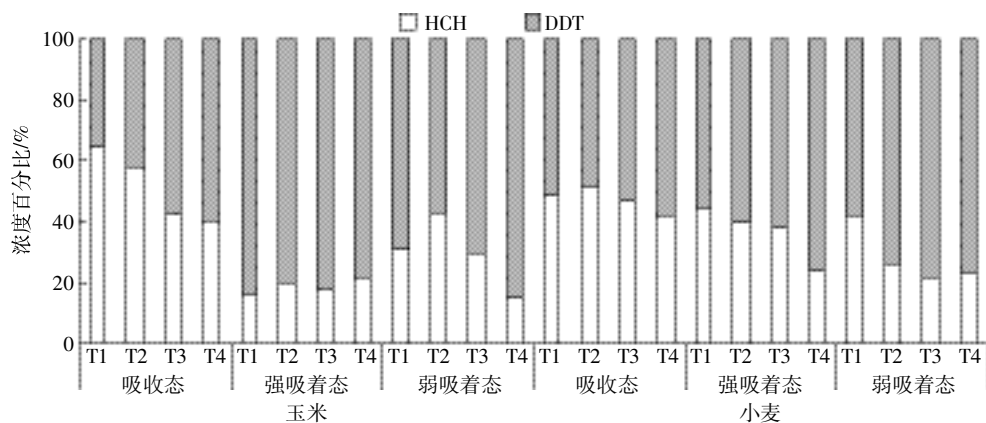


图 2 小麦、玉米根系中不同形态 HCH、DDT 的百分组成

Figure 2 Percentages of different HCH-DDT fractions in wheat and corn roots

o,p' -DDT 和 p,p' -DDD 含量很少,只占总成分的 3%~25%。不同形态组分中异构体及代谢物的组成比例差异化明显,吸收态以 HCH 的异构成分 β -HCH 为主(占本态总成分的 42%~65%),强吸着态以 DDT 的主体成分 p,p' -DDT 及其代谢物 p,p' -DDE、 p,p' -DDD 为主(占本态总成分的 60%~80%);相同形态组分受污染水平影响存在增减相长趋势。

在玉米根系中,各形态组分中 β -HCH、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 占总成分的 88%~97%, o,p' -DDT、 p,p' -DDD 以及微量的 α -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 只占总成分的 3%~12%(图 3)。玉米根系中吸收态 β -HCH 的百分组成随污染强度增加降低趋势明显(降幅为 29%),而 p,p' -DDT、 p,p' -DDE 和 o,p' -DDT 则呈现随污染强度增加而增加的趋势,其中 p,p' -DDT 的增加最突出(增幅为 51%);玉米根系的强吸着态组分中 p,p' -DDT 占到其总体分数的 49%~61%, β -HCH 占

其总体分数 13%~22%,两种成分均与处理水平增加的趋势相同,而 p,p' -DDE 和 o,p' -DDT 则被阻隔在细胞质膜之外;玉米根系的弱吸着态组分与土壤中的组分分布相差不大, β -HCH、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 分别占总成分的 30%~31%、29%~35%和 28%~38%,随处理浓度变化不明显。

小麦根系中各形态的同系物组成及分布与玉米相似(图 4)。随着污染处理强度的增加,根系吸收态的 β -HCH 虽不及玉米降低趋势明显(降幅为 19%),占根系吸收态总量的 50%~41%, p,p' -DDT、 p,p' -DDE 和 o,p' -DDT 占根系吸收态总量的 47%~51%。与玉米不同的是,占根系吸收态总量 3%~8% 的 p,p' -DDD 进入到小麦根系细胞内,且随污染强度增加而增加,这可能与强吸着态中大量的供应有关。在小麦根系强吸着态中, p,p' -DDD 占本态浓度的 8%~26%,随污染强度增加最明显(增加了 2.25 倍),而 p,p' -DDT 百分

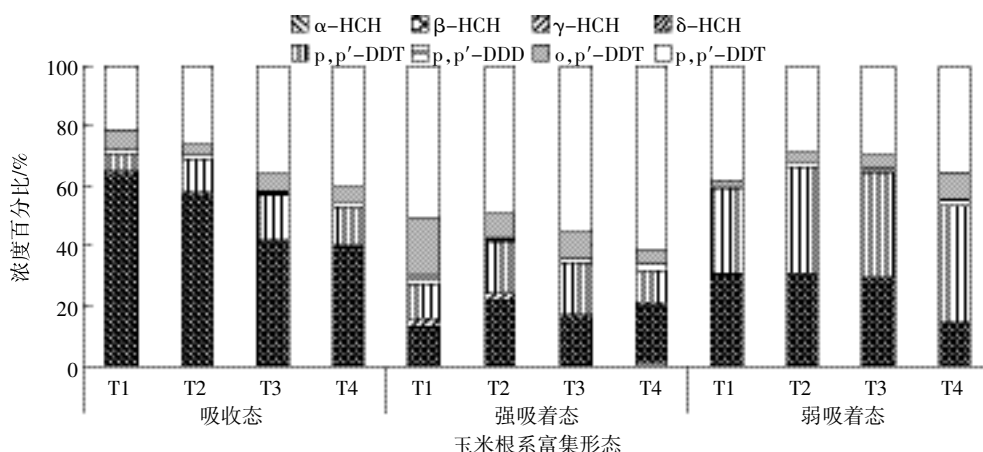


图 3 玉米根系不同形态 HCH、DDT 的同系物组成

Figure 3 Percentages of HCH-DDT congeners in different fractions of corn roots

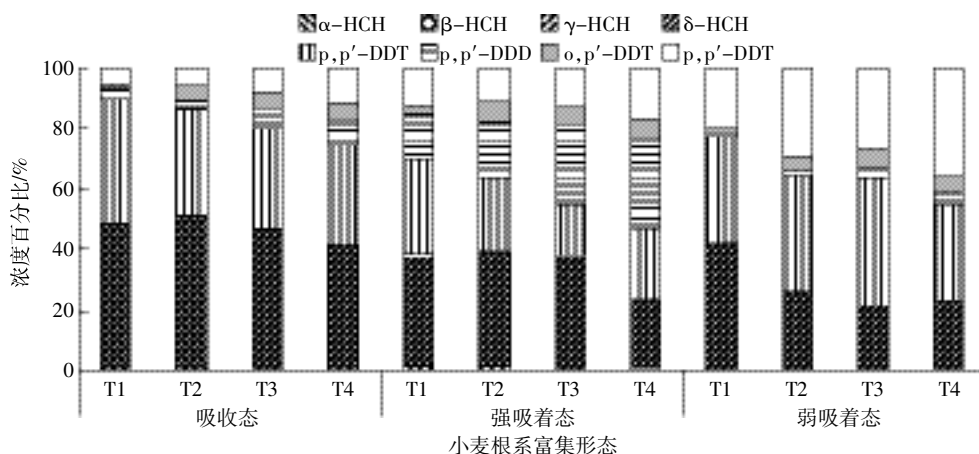


图 4 小麦根系不同形态 HCH、DDT 的同系物组成

Figure 4 Percentages of HCH-DDT congeners in different fractions of wheat roots

组成却明显少于玉米,可能是小麦根系存在玉米根系不具备的使 p,p' -DDT 向 p,p' -DDD 转化的环境条件,使得 p,p' -DDD 能够大量跨过根系细胞外胞壁进入自由孔道,而 p,p' -DDE 则不能大量完成这一过程(具体的反应机制有待深入研究)。即便根系的吸收态、强吸着态和弱吸着态间存在成分比例变化,但卡方检验显示,各形态间化合物的分布不存在显著差异,三态与土壤组分间的 Kruskal Wallis 检验概率 P 值分别为 0.475、0.832 和 1.00,根系不同富集形态的成分差异只是根系选择的结果,总体仍然受土壤污染总量和同系物组成的影响。

2.4 根系富集的影响因素分析

无主控变量的相关性分析显示(表 4),小麦和玉米根系对有机氯农药的富集浓度和总量均与土壤污染水平呈极显著正相关($P<0.01$),而与根系生物组成相关性不显著或极小,但根系对 OCPs 的生物蓄积系数却与根系表面积和总脂含量呈极显著正相关($P<0.01$),表明作物根系对有机氯农药的富集完全受土壤污染水平的影响,而仅有污染物的生物蓄积系数与植物的组成成分有关。这与一些研究认为植物对有机污染物的富集或吸收浓度与其根系总脂含量、表面积大小直接相关不同^[27],因此有必要进行排除主控因子的偏相关分析。

分别进行的土壤污染浓度和作物种类控制的分析显示(表 4),在一定土壤污染条件下,作物根系对 OCPs 的富集浓度、富集总量与其表面积、总脂含量均极显著正相关($P<0.01$),但与作物种类无关;并且根系富集的不同 OCPs 形态含量与其生物量显著负相关($P<0.05$),揭示了单位生物量的根系表面积

(即比表面积)越大、根系总脂含量越高的植物对 OCPs 富集能力越强。这可能是须根系作物小麦根系富集能力强于玉米的主要原因之一^[25-26]。水培实验研究表明,促进植物根系吸收菲和萘的主要因素是脂类含量的大小^[28-29]。本研究的结果显示,只有在控制土壤污染水平或作物种类条件下,小麦和玉米根系中吸收态 OCPs 的浓度才与其根系总脂含量显著正相关($P<0.05$),表明土壤老化 OCPs 在向根系深层组织运移的过程主要以总脂组分作为载体,但这种运移同时受到土壤 OCPs 污染浓度和作物种类的双重限制。

3 结论

盆栽试验表明,小麦和玉米根系对土壤老化 HCH、DDT 的富集存在选择性并受污染水平影响。两种作物对 HCH、DDT 的富集浓度均随土壤污染水平的增加而增加,而根部的生物蓄积系数却成逆浓度梯度增加趋势;根系对 DDT 的富集浓度高于 HCH,小麦根系的富集浓度和生物蓄积系数均高于玉米。不同作物对有机氯农药的富集形态存在差异,玉米根系富集的 HCH、DDT 中 55.4%~62.2% 为根表强吸着态,23.3%~36.9% 为根内组织吸收态,而在小麦根系中 HCH、DDT 的 73.8%~76.9% 为根表强吸着态,仅 15.4%~20.5% 被根内组织吸收。不同形态组分中异构体及代谢物的组成比例差异化明显,其中吸收态以 β -HCH 为主,强吸着态以 p,p' -DDT、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 为主。在控制污染水平的条件下,作物根系对土壤老化 HCH、DDT 的富集量与其根系总脂含量和比表面积大小极显著正相关,而向根系深层组织

表 4 作物根系富集能力的影响因子分析

Table 4 Factors influencing accumulation of OCPs in crop roots($n=56$)

控制因子	影响因子	根系富集总量	根系富集总浓度	根系吸收态浓度	根系吸着态浓度	根系 BAFs
—	根生物量	-0.162	-0.374	-0.346	-0.391	-0.399
	根系总脂含量	0.489	0.498*	0.489	0.460	0.880**
	根系表面积	0.524*	0.489	0.482	0.443	0.837**
	土壤 OCPs 浓度	0.767**	0.718**	0.645**	0.723**	-0.251
土壤 OCPs 浓度	根生物量	-0.361	-0.632*	-0.531*	-0.663*	-0.390
	根系总脂含量	0.857**	0.797**	0.707**	0.750**	0.892**
	根系表面积	0.896**	0.770**	0.487	0.710**	0.850**
作物种类	根生物量	0.127	-0.137	-0.095	-0.179	0.049
	根系总脂含量	0.248	0.471	0.575*	0.485	0.211
	根系表面积	0.079	0.181	0.225	0.225	0.087

注:** 相关性显著水平为 0.01(双尾);* 相关性显著水平为 0.05(双尾);OCPs 为 DDT 与 HCH 浓度之和。

运移的过程主要受总脂含量控制。

参考文献:

- [1] Jones K C, de Voogt P. Persistent organic pollutants(POPs): State of the science[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 100: 209–221.
- [2] Han E H, Kim H G, Hwang Y P, et al. The role of cyclooxygenase-2-dependent signaling via cyclic AMP response element activation on aromatase up-regulation by o, p'-DDT in human breast cancer cells[J]. *Toxicology Letters*, 2010, 198: 331–341.
- [3] Ndebele K, Graham B, Tchounwou P B, et al. Estrogenic activity of coumestrol, DDT, and TCDD in human cervical cancer cells[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, 7(5): 2045–2056.
- [4] 史熊杰, 刘春生, 余珂, 等. 环境内分泌干扰物毒理学研究[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 340–349.
SHI Xiong-jie, LIU Chun-sheng, YU Ke, et al. Toxicological research on environmental endocrine disruptors[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 340–349.
- [5] Li J, Zhang G, Qi S, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 372(1): 215–224.
- [6] Wang X, Ren N Q, Qi H, et al. Levels, distributions and source identification of organochlorine pesticides in the topsoils in Northeastern China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21: 1386–1392.
- [7] Li J, Lu Y L, Shi Y J. Environmental pollution by persistent toxic substances and health risk in an industrial area of China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(8): 1359–1367.
- [8] Song Y, Wang F, Bian Y, et al. Chlorobenzenes and organochlorinated pesticides in vegetable soils from an industrial site, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 362–368.
- [9] Zhou W B, Hu C H, Huang S L, et al. Analysis and health risk assessment of DDTs residuals in rice from main grain producing areas of Jiangxi Province[J]. *Materials for Renewable Energy and Environment*, 2011, 2: 1764–1767.
- [10] Bai Y, Zhou L, Li J. Organochlorine pesticide(HCH and DDT) residues in dietary products from Shaanxi Province, People's Republic of China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 76(3): 422–428.
- [11] Freeman D, Cheung L S. A gel partition model for organic desorption from a pond sediment[J]. *Science*, 1981, 214: 790–792.
- [12] Wu S C, Gschwend P M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20: 717–725.
- [13] Pignatello J J, Xing B. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 30(1): 1–11.
- [14] Geva B, Mordaunt C, Semple K T, et al. Bioavailability of non-extractable(bound) pesticide residues to earthworms[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 501–507.
- [15] 李久海, 潘根兴. 土壤中有有机污染物的老化及其环境意义[J]. 土壤通报, 2006, 37(2): 378–382.
LI Jiu-hai, PAN Gen-xing. Aging of organic pollutants in soil and its environmental significance[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(2): 378–382.
- [16] 魏峰, 董元华, 安琼, 等. 油料作物和粮食作物种子中有机氯农药残留分析[J]. 土壤, 2008, 40(4): 647–652.
WEI Feng, DONG Yuan-hua, AN Qiong, et al. Residue of organochlorine pesticides in seeds of oil and crop plants[J]. *Soils*, 2008, 40(4): 647–652.
- [17] 邵红建, 蒋新, 王芳, 等. 老化对六六六在土壤中提取态含量及其生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 2054–2057.
GAO Hong-jian, JIANG Xin, WANG Fang, et al. Influence of aging on the extractability and bioavailability of hexachlorocyclohexane(HCH) in soil[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7): 2054–2057.
- [18] Lanno R, Wells J, Conder J, et al. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 57: 39–47.
- [19] Lunney A I, Zeeb B A, Reimer K J. Uptake of weathered DDT in vascular plants: Potential for phytoremediation[J]. *Environmental Sciences and Technology*, 2004, 38(22): 6147–6154.
- [20] Gao J, Garrison A W, Hoehamer C, et al. Uptake and phytotransformation of o,p'-DDT and p,p'-DDT by axenically cultivated aquatic plants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(12): 6121–6127.
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
LU Ru-kun. Chemical analysis of soil agriculture[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [22] Bao S D. Analysis of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.
- [23] Simonich S L, Hites R A. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere[J]. *Nature*, 1994, 370: 49–51.
- [24] 张志良. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 62.
ZHANG Zhi-liang. Plant physiology experimental guidance[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 62.
- [25] Jiao X C, Xu F L, Dawson R, et al. Adsorption and absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to rice roots[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148: 230–235.
- [26] 孙向辉, 滕应, 骆永明, 等. 多氯联苯在紫花苜蓿体内的积累、分布及形态[J]. 土壤, 2011, 43(4): 595–599.
SUN Xiang-hui, TENG Ying, LUO Yong-ming, et al. Accumulation, distribution and chemical speciation of PCBs in different parts of alfalfa[J]. *Soils*, 2011, 43(4): 595–599.
- [27] Chiou C T, Sheng G Y, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(7): 1437–1444.
- [28] Schwab A P, Al-Assi A A, Banks M K. Adsorption of naphthalene onto plant roots[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27: 220–224.
- [29] Zhan X, Liang X, Xu G, et al. Influence of plant root morphology and tissue composition on phenanthrene uptake: Stepwise multiple linear regression analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179: 294–300.