

曹文,郁伟,王鸿显,等. 过碳酰胺促进土壤中有机氯农药的降解[J]. 江苏农业科学,2018,46(1):210-214.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.01.055

# 过碳酰胺促进土壤中有机氯农药的降解

曹文<sup>1</sup>,郁伟<sup>2</sup>,王鸿显<sup>3</sup>,胡兰萍<sup>3</sup>

(1. 南通大学图书馆,江苏南通 226019; 2. 江苏省南通市土壤肥料站,江苏南通 226006; 3. 南通大学化学化工学院,江苏南通 226019)

**摘要:**采用室外试验大棚土培试验方法,研究人工污染土壤中施入新型氮肥(过碳酰胺)后对六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的降解作用。结果表明,新型氮肥对土壤中 HCHs 和 DDTs 具有不同的降解作用,且延长降解时间,过碳酰胺对 HCHs 和 DDTs 的降解率逐渐增加。25 d 后的土壤样品中 HCHs、DDTs 的降解率分别为 20.03%、30.00%,由此表明相同试验条件下,过碳酰胺对 DDTs 的降解率较高。加入不同浓度的  $\text{Fe}^{2+}$ ,HCHs、DDTs 的降解率明显提高, $\text{Fe}^{2+}$  具有较好的催化作用,使 HCHs 和 DDTs 在土壤中的降解率分别达到 59.51%、69.92%。增大土水质量比可提高 HCHs、DDTs 的降解率,在土水质量比为 1:3、1:4 时,HCHs、DDTs 的降解率分别增大至 67.20%、79.65%。相同的试验条件下,自然土壤中 DDTs 的降解率偏低,但试验数据可为农田土壤中去除有机氯农药(OCPs)的应用研究提供参考。

**关键词:**过碳酰胺;有机氯农药;土壤;降解率;六六六;六氯环己烷;滴滴涕;双对氯苯基三氯乙烷

**中图分类号:**X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2018)01-0210-04

我国是农业大国,农药使用量大,应用广泛,从 20 世纪 50 年代开始使用有机氯农药(OCPs),70 年代达到了使用高峰期,1985 年开始我国禁止使用 OCPs,OCPs 在我国连续使用了 30 多年<sup>[1-3]</sup>。据统计,地上部喷施农药时仅有 10%~15% 的农药真正作用于有害生物,其余大部分农药残留于土壤中,直接造成土壤污染<sup>[4]</sup>。OCPs 是被斯德哥尔摩公约列入黑名单的一类持久性有机污染物(POPs),由于 OCPs 性质稳定、难以降解、高毒性、脂溶性大、能够长期残留在土壤中、一些新的 OCPs 污染源又不断产生<sup>[5]</sup>,因此,OCPs 不可能短时间内在土壤中完全降解。在植物生长过程中,OCPs 可以在植物体中富集<sup>[6]</sup>,很多地区的粮食和油料中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的检出率较高,这就是 OCPs 污染的特征<sup>[7]</sup>。受到污染的农作物最终会通过食物链对人类产生“三致”(致癌、致畸、致突变)作用<sup>[8]</sup>,因此,治理土壤中持久性有机污染已成为研究的热点问题之一。根据已有报道,治理 OCPs 污染的方法可分为三大类:生物降解、物理降解和化学降解<sup>[9]</sup>,但这些治理技术还处在试验研究阶段,应用于大面积农田土壤中降解 OCPs 还很困难。在土壤中施入化学肥料,既能降解有机污染物,同时还能改良土壤并促进农作物的生长,这是人们共同的愿望。

过碳酰胺 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 兼具尿素和过氧化氢的性质,能溶于水,无毒无污染,是一种新型氮肥<sup>[10]</sup>。过碳酰胺施入土壤能释放出单质氧、原子氧、自由基等,具有良好的氧化

作用,它不仅可为农作物提供丰富的氮肥(含氮量为 25.5%),还可为植物的根部提供氧<sup>[10]</sup>,而且氧化降解土壤中有机污染物具有独特的优越性。已有研究报道,过碳酰胺可以降解土壤中有机污染物<sup>[11]</sup>,但室外自然条件下应用  $\text{Fe}^{2+}$  作为催化剂氧化降解土壤中 OCPs 的研究鲜见报道。因此,研究过碳酰胺在室外自然条件下降解土壤中 OCPs 污染物的影响因素和效率具有较好的现实意义和应用前景。本试验通过模拟自然环境条件,应用自制的新型氮肥(过碳酰胺)降解土壤中持久性的 OCPs 污染物,以期为农田土壤中去 OCPs 的应用研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1.1.1 主要仪器 Agilent 6890N 气相色谱仪,购自安捷伦科技(中国)有限公司;SHB-D(Ⅲ)不锈钢型真空泵,购自河南宇科自动化仪器仪表设备有限公司;SJB-S450 电动搅拌机,购自上海世赫机电设备有限公司;GL-21MC 湘仪台式高速离心机,购自湖南湘仪离心机仪器有限公司;UH600 超声波萃取仪,购自上海欧河机械设备有限公司;N150-1 氮吹浓缩仪,购自上海博翎仪器设备有限公司。

1.1.2 试验试剂 过碳酰胺 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,自制;二氯甲烷、丙酮、正己烷,均为分析纯,均购自广东省汕头市西陇化工有限公司;硫酸亚铁铵(分析纯),购自山东济宁恒泰化工有限公司;无水乙醇(分析纯),购自上海振兴化工一厂;六六六、滴滴涕、七氯、艾氏剂、狄氏剂、硫丹等有机氯农药标准物质,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 试验土壤的采集和污染土壤样品的制备 试验土壤采集于江苏省南通市所属的 5 个县(市、区)的 20 世纪 70、80 年代长期种植棉花的田块,每个取土区采用多点取样法,采集 0~30 cm 的土壤。把采集到的土壤在实验室冷冻干燥后,研

收稿日期:2016-07-20

基金项目:江苏省南通市科技计划(编号:HS2014027)。

作者简介:曹文(1985—),女,江苏徐州人,博士研究生,主要从事地理信息和土壤污染治理研究。Tel:(0513)85012456;E-mail:caowenrs@126.com。

通信作者:胡兰萍,博士,教授,研究生导师,主要从事环境科学和生态保护研究。E-mail:hlp@ntu.edu.cn。

磨成粉状过 40 目筛后装入密封袋保存备用。

通过多次气相色谱法分析,采集的土壤样品中有机氯农药七氯、艾氏剂、狄氏剂、硫丹等的检出率不高,且残留量较低,低于国家一级土壤标准(GB 15618—2008《土壤环境质量标准(修订)》),HCHs、DDTs 的检出率分别是 50%、100%,因为这 2 类有机氯农药使用时间长,性质稳定,较难降解,可以长期残留在土壤中。因此在进行降解试验时,为了简化试验,只制备了被 DDTs、HCHs 污染的土壤样品。

称取一定量已冷冻干燥的过 40 目筛的土壤样品放入试验用搪瓷托盘中,准确加入一定量的含有机氯农药标准物质(异构体混合物)的丙酮溶液,使土壤样品中有机氯农药浓度为 0.02 g/kg,充分搅拌均匀并铺开成薄层,于通风厨中自然干燥 24 h。取出干燥后的样品反复研磨后,在搪瓷托盘中铺开成薄层放入真空干燥箱低温干燥 12 h,取出后研磨再干燥,直至恒质量,除尽丙酮,然后过 60 目筛封装备用。

**1.2.2 新型氮肥过碳酰胺的制备** 应用湿法工艺制备过碳酰胺<sup>[12-13]</sup>,即采用 30% 过氧化氢与饱和的尿素溶液反应,添加 1.5% (相对于 30% 过氧化氢溶液) 稳定剂,反应温度控制为 (10±1)℃,反应 50 min 后减压过滤、真空干燥得到产品过碳酰胺,母液循环使用。应用化学分析法测定过氧化氢含量,所制备产品达到了优级标准。

### 1.2.3 土壤样品中有机氯农药的降解试验

#### 1.2.3.1 过碳酰胺在不同时间内对有机氯农药降解的试验

取 8 个已编号的 250 mL 锥形瓶,各放入 10 g 受污染土壤样品,加入 5 mL 24 g/L 新型氮肥溶液,适当加入一定量蒸馏水充分拌匀,使土壤的湿度为 90%。将锥形瓶置于自然通风的试验棚中,每天注意观察并适当补充水分,放置 5、10、15、20、25、30、35、40 d 后取出测定有机氯农药的降解率。为了使试验研究的重现性和数据的准确性更好,做空白对照试验,每个处理 3 次重复。

**1.2.3.2 加入 Fe<sup>2+</sup> 降解土壤样品中有机氯农药** 在降解试验中加入 Fe<sup>2+</sup> 可以提高有机氯农药的降解速率和效率,为了研究不同用量的 Fe<sup>2+</sup> 对降解率的影响,设置 2 种不同条件的试验<sup>[14-15]</sup>。(1)取 6 个已编号的 250 mL 锥形瓶,各放入 10 g 含有机氯农药的污染土壤样品,加入一定体积 24 g/L 新型氮肥过碳酰胺溶液,再分别加入 6、5、4、3、2、1 mL 2 mmol/L 硫酸亚铁铵溶液,加入蒸馏水使土壤的湿度达到 100%。做空白对照试验,每个处理 3 次重复,在通风的试验棚中分别放置 1、2、3、4、5、6 d 后取出土壤样品测定有机氯农药的降解率。(2)应用上述完全相同的试验方法,且使土水质量比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6,制成泥浆形式,充分搅拌后,降解 1、2、3、4、5、6 d 后测定有机氯农药的降解率。

**1.2.3.3 土壤中有机氯农药的提取和测定** 取出在试验棚中放置一定时间盛有土壤样品的锥形瓶,加入 60 mL 正己烷,在电动搅拌机上快速搅拌 40 min,然后应用超声波萃取仪恒温 30℃ 超声萃取 15 min,倒入 100 mL 离心管中,4 500 r/min 离心 5 min,取上层清液。同样方法对残渣再萃取 2 次,合并萃取液转移至 250 mL 分液漏斗中,静置 20 min 后去除下层少量水分,萃取液经过无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 层重复 2 次除水,使用氮吹仪浓缩至 0.5 mL,用正己烷定容至 1 mL。用一定体积的正己烷丙酮(体积比为 9:1)溶液洗涤 Florisil 固相萃取小柱,

将浓缩液过小柱净化。再用正己烷丙酮(体积比为 9:1)溶液淋洗 Florisil 小柱,接收 10 mL 淋洗液,使用氮吹仪浓缩至 1.0 mL 待测。

应用气相色谱仪测定污染土壤样品中有机氯农药的残留量<sup>[16-17]</sup>,色谱条件:DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度为 280℃,载气(氦气)恒流量为 1.0 mL/min,柱初始温度为 120℃,保持 2 min,以 10℃/min 升温至 270℃,再以 5℃/min 升温至 290℃,保持 10 min,自动进样器进样量 1 μL,采用外标法定量测定。

为了检验该测定方法的准确性,进行加标回收试验,回收率在 87%~106% 范围内,根据试验数据计算线性范围在 0.005~0.100 mg/kg 之间,满足残留分析的要求。

**1.2.4 自然农田土壤中有机氯农药的降解试验** 采用“1.2.3.1”“1.2.3.2”节中的试验方法,不同的是试验土壤中不再加入有机氯农药标准物质,研究不同浓度的过碳酰胺在 Fe<sup>2+</sup> 的催化作用下对自然农田土壤中残留的有机氯农药的降解效率。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同过碳酰胺加入量在不同降解时间内对降解率的影响

不同过碳酰胺加入量对土壤中有有机氯农药的降解率有明显的影响。为了探讨过碳酰胺的加入量对土壤中有有机氯农药降解率的影响,本试验研究了在 50 d 后不同过碳酰胺加入量对有机氯农药降解率的影响。由表 1 可知,随着过碳酰胺加入量的增加土壤中有有机氯农药的降解率增大,当过碳酰胺加入量超过一定值时,降解率几乎没有增加。因此,过碳酰胺的最适加入量为 12 g/kg。在此基础上重点研究了污染土壤样品的降解时间对土壤中有有机氯农药降解率的影响。由图 1 和图 2 可知,达到最高降解率的时间约为 25 d。过碳酰胺的施入对土壤中 2 种有机氯农药有不同程度的降解作用。过碳酰胺是尿素和过氧化氢的加合物,施入土壤后,其中的过氧化氢会逐渐分解,并释放出单质氧和氧原子,少部分过氧化氢在土壤中微量金属离子的作用下还会产生氧化性较强的自由基(·OH)<sup>[17]</sup>,因此,过碳酰胺对土壤中的有机氯农药有一定的降解作用。分析 2 种有机氯农药的降解率发现,过碳酰胺对 DDTs 的降解率较高。从 DDTs 和 HCHs 的分子结构分析,HCHs 是六氯环己烷,性质稳定,不易被氧化。DDTs 是三氯乙烷基和 2 个氯苯对位相连,氯原子的诱导效应可能会使 DDTs 的化学反应活性高于 HCHs,因此,在相同条件下 DDTs 的降解率较高。但总的看来,2 种有机氯农药的降解率都不高,欲提高有机氯农药的降解率,必须改变过碳酰胺的施用方法,提高过碳酰胺中过氧化氢的反应活性。

### 2.2 不同 Fe<sup>2+</sup> 加入量对降解率的影响

根据文献[18]所述过氧化氢和金属离子的作用特征,在试验中作了加入 Fe<sup>2+</sup> 的对比试验,发现加入少量 Fe<sup>2+</sup> 作催化剂明显提高了 HCHs、DDTs 的降解率,因此对 Fe<sup>2+</sup> 的加入量作进一步的研究。过碳酰胺施入土壤后,会平缓地释放出过氧化氢,加入一定量的 Fe<sup>2+</sup> 后,可以使过碳酰胺中过氧化氢的释放和分解速度加快,重要的是过碳酰胺释放出的过氧化

表 1 不同过碳酰胺加入量对 HCHs、DDTs 降解率的影响

| 过碳酰胺加入量<br>(g/kg) | HCHs 降解率<br>(%) | DDTs 降解率<br>(%) |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| 2                 | 8.09            | 13.36           |
| 4                 | 10.56           | 15.03           |
| 6                 | 13.12           | 19.51           |
| 8                 | 17.01           | 20.36           |
| 10                | 18.69           | 25.05           |
| 12                | 20.06           | 29.98           |
| 14                | 19.92           | 30.01           |
| 16                | 20.08           | 29.93           |
| 18                | 20.03           | 29.96           |

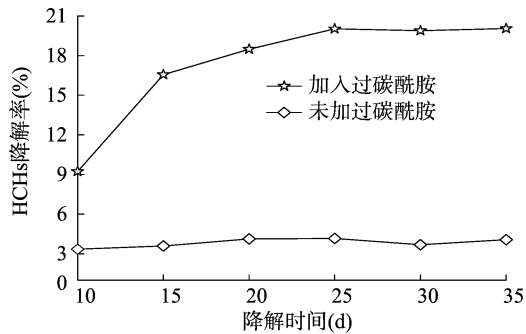


图1 污染土壤降解时间对 HCHs 降解率的影响

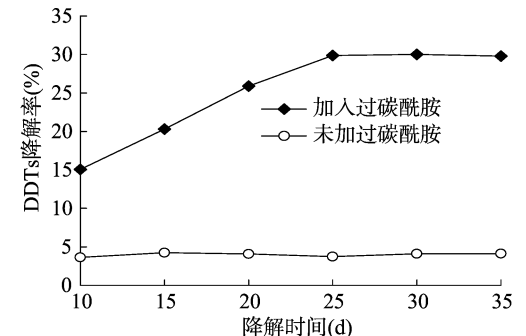


图2 污染土壤降解时间对 DDTs 降解率的影响

氢可以与  $\text{Fe}^{2+}$  组成类似 Fenton 的体系<sup>[19]</sup>。由于  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用,过氧化氢在分解过程中会产生氧化性更强的自由基 ( $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}_2$  等)。这些自由基氧化性较强,如  $\cdot\text{OH}$  的电极电势为  $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\varphi^\theta = 2.80\text{ V}$ ,其氧化能力与氟相当,而且反应后不会带来新的杂质。因此,新型氮肥在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下产生的多种自由基可以使土壤中有机氯农药或持久性有机污染物逐级氧化降解成为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无毒的小分子化合物<sup>[20]</sup>。Valderrama 等用过氧化氢与一定浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  组成混合体系降解土壤中持久性有机污染物多环芳烃,并取得了成效<sup>[21]</sup>。研究发现,相同浓度的过氧化氢与不同浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  组成的混合体系对有机氯农药的降解率是不同的,因为  $\text{Fe}^{2+}$  是催化剂又参与化学反应,不同的有机物氧化降解机理不同,所需的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度也不相同<sup>[14-15]</sup>。根据“2.1”节中确定的降解 DDTs、HCHs 所需的最适过碳酰胺浓度,对土壤中  $\text{Fe}^{2+}$  的使用量及不同的土水质量比例进行研究。

过碳酰胺浓度为 12 g/kg、土壤湿度达到 100% 时,污染

土壤样品中 DDTs、HCHs 降解超过 3 d 时,降解率几乎没有增加,因此,3 d 为降解过程的最适时间。由图 3 可知, $\text{Fe}^{2+}$  的加入量增大,DDTs、HCHs 的降解率明显升高,当  $\text{Fe}^{2+}$  的加入量超过 0.044 8 g/kg 时,DDTs、HCHs 的降解率几乎没有增加,因此, $\text{Fe}^{2+}$  的最优加入量是 0.044 8 g/kg,在此条件下 DDTs 的降解率比 HCHs 的降解率高 11.5%。由于 DDTs 属于含有苯环和三氯乙基的烯烃类分子,降解率高于 HCHs 是符合分子结构特征的。

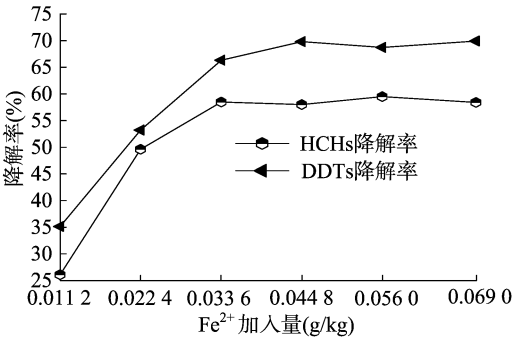


图3 不同加入量的  $\text{Fe}^{2+}$  对 DDTs、HCHs 降解率的影响

在确定了过碳酰胺和  $\text{Fe}^{2+}$  最优加入量的基础上,在不同土水质量比的条件下,DDTs、HCHs 降解 3 d 的试验结果如图 4 所示,随着土水质量比的增大,DDTs、HCHs 的降解率升高,原因是土水质量比增大,污染土壤样品成为泥浆形式更有利于 Fenton 体系的形成,  $\cdot\text{OH}$  等自由基与有机氯分子接触的机会增加,氧化降解率明显提高。在土水质量比达到 1 : 3、1 : 4,过碳酰胺和  $\text{Fe}^{2+}$  为最优加入量的条件下,DDTs、HCHs 的降解率高出图 3 过碳酰胺和  $\text{Fe}^{2+}$  为最优条件下约 10%,继续增加土水质量比其降解率提高不大。虽然增大土水质量比有利于提高 DDTs、HCHs 的降解率,但在实际应用过程中会受到限制,因为过碳酰胺作为氮肥施入农田土壤时很难达到土水质量比在 1 : 3 及以上的泥浆形式。但在土壤湿度为 100% 的条件下,虽然降解率偏低,作为底肥多次施用过碳酰胺并进行灌溉可以去除土壤中有机氯农药。

$\text{Fe}^{2+}$  是有机氯农药降解的有效催化剂,不仅可以明显提高其降解率,还能使降解时间大幅度缩短。少量的  $\text{Fe}^{2+}$  留在土壤中形成氧化物具有一定的表面活性,对有毒有害的无机污染物具有较好的净化功能,对有机污染物也具有降解作用,起到了修复土壤的作用<sup>[22-23]</sup>。但  $\text{Fe}^{2+}$  浓度不能过大,试验结果表明,过多的  $\text{Fe}^{2+}$  起不到催化作用,大量的  $\text{Fe}^{2+}$  留在土壤中不仅形成浪费,对土壤也有可能产生不良的影响。

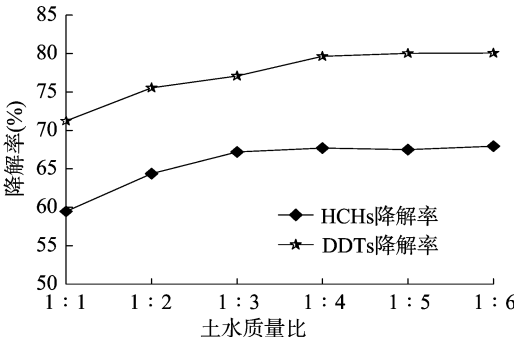


图4 不同土水比对 DDTs、HCHs 降解率的影响

2.3 不同条件对农田土壤中残留的 DDTs 降解率的影响

通过对江苏省南通市的原棉田土壤采集分析,HCHs 的检出率为 50%,而 DDTs 的检出率高达 100%。HCHs 的残留范围为 ND~0.021 03 mg/kg,仅个别农田土壤中 HCHs 的残留量略高于一级标准,其测定值都低于国家土壤环境质量二级标准,HCHs 的残留量对土壤环境质量影响不大。但 DDTs 的检出率较高,残留量也较高,在采集分析土壤中,约 50% 被检测土壤中 DDTs 的残留量超出国家二级标准,最高残留量高出国家二级标准的 3 倍以上。这些有机氯农药残留量虽然没有达到严重的污染程度,但由于农作物生长过程中的富集作用,最终还会对人体产生一定的“三致”威胁<sup>[6]</sup>,清除农田土壤中有机氯农药的残留量是本次试验研究的重点内容。由于 HCHs 的残留量较低,基本符合国家土壤环境质量标准(GB 15618—2008《土壤环境质量标准(修订)》),在试验中主要研究了自然农田土壤中残留量较大的 DDTs 的降解率。

由表 2 和表 3 可知,随着过碳酰胺加入量的增加,DDTs 的降解率升高,当过碳酰胺的加入量超过一定量时,DDTs 的降解率增加较少,原因是  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  的加入量增大, $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度也随着增大, $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度过大时会部分淬灭羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )致使氧化反应速率变慢,出现降解率不增加甚至降低的现象<sup>[19]</sup>。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度较大时分解产生的原子氧之间也会发生碰撞自动消除<sup>[19]</sup>,这也是影响 DDTs 降解的因素之一。因此,降解自然农田土壤中的 DDTs, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  的最适加入量是 13 g/kg,这与“2.1”节中的试验结果相近。

与“2.2”节中的试验结果相比,在土壤湿度为 100%、土水质量比为 1:4,同样保持过碳酰胺和  $\text{Fe}^{2+}$  为最优条件下,DDTs 的最高降解率明显降低了。因为自然农田土壤中 DDTs 的残留量较低,在试验条件相同的情况下,DDTs 和过氧化氢中分解出来的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 等强氧化性自由基作用的概率会大幅度降低,因此 DDTs 的降解率会明显降低。虽然对自然农田土壤中 DDTs 的降解率不高,但过碳酰胺作为新型氮肥可以重复利用,多次降解的叠加效应可以达到清除农田土壤中有机氯农药污染的效果。

表 2 不同处理对自然农田土壤中 DDTs 降解率的影响

| 过碳酰胺加入量<br>(g/kg) | $\text{Fe}^{2+}$ 加入量<br>(g/kg) | 土壤湿度<br>(%) | DDTs 降解率<br>(%) |
|-------------------|--------------------------------|-------------|-----------------|
| 9                 | 0.011 2                        | 100         | 20.13           |
| 10                | 0.022 4                        | 100         | 25.37           |
| 11                | 0.033 6                        | 100         | 28.21           |
| 12                | 0.044 8                        | 100         | 30.26           |
| 13                | 0.056 0                        | 100         | 31.08           |
| 14                | 0.069 0                        | 100         | 30.14           |

表 3 土水质量比对自然农田土壤中 DDTs 降解率的影响

| 过碳酰胺加入量<br>(g/kg) | $\text{Fe}^{2+}$ 加入量<br>(g/kg) | 土水质量比 | DDTs 降解率<br>(%) |
|-------------------|--------------------------------|-------|-----------------|
| 9                 | 0.011 2                        | 1:1   | 26.25           |
| 10                | 0.022 4                        | 1:2   | 35.49           |
| 11                | 0.033 6                        | 1:3   | 48.31           |
| 12                | 0.044 8                        | 1:4   | 50.28           |
| 13                | 0.056 0                        | 1:5   | 50.36           |
| 14                | 0.069 0                        | 1:6   | 50.34           |

3 讨论与结论

不同过碳酰胺加入量对土壤中的 HCHs、DDTs 均有一定的降解作用,过碳酰胺的加入量对降解率有明显影响,多次试验确定过碳酰胺的最适加入量为 12 g/kg。

降解时间对降解率的影响也是一个主要因素,降解率在初期阶段增大较快,约 25 d 后趋于平缓。适量的  $\text{Fe}^{2+}$  和过碳酰胺同时施入土壤能明显提高 HCHs、DDTs 的降解率, $\text{Fe}^{2+}$  对有机氯农药的降解具有良好的催化作用,少量的  $\text{Fe}^{2+}$  留在土壤中还有修复土壤的作用, $\text{Fe}^{2+}$  的最适加入量为 0.044 8 g/kg。

相同条件下 DDTs 的降解率比 HCHs 的高,在过碳酰胺和  $\text{Fe}^{2+}$  的最优加入量的条件下,DDTs 的降解率比 HCHs 的降解率高 11.5%。

保持一定的土水质量比,可以提高 HCHs、DDTs 的降解率,在土水质量比达到 1:4 时,过碳酰胺和  $\text{Fe}^{2+}$  为最优加入量的条件下,DDTs 的降解率约达 80%,所以过碳酰胺作为氮肥施入土壤用水灌溉是有益的。

虽然过碳酰胺对自然农田土壤中 DDTs 的降解率不高,达不到一次去除的目的,但多次施用产生的降解叠加效应最终会使土壤中的 HCHs、DDTs 降解。另一方面,新型氮肥施入土壤还是土质的改良剂<sup>[10]</sup>,在土壤底层施入少量的过碳酰胺,土壤的透气性会增加,还可以减小土壤的黏结力,可使农作物增产,减少黄沙的流动。我国农业种植面积大,很多农田在 20 世纪长期种植棉花,大量使用 DDTs、HCHs 等有机氯农药,农田土壤受到了严重的污染,至今在所选择的原棉田土壤中,DDTs 的检出率高达 100%。虽然有些有机氯农药残留量不高,但由于农作物的生长富集作用,对人体健康仍产生一定的威胁。因此,过碳酰胺施入土壤不仅能降解残留的有机氯农药,对其他的持久性有机污染物也具有较好的降解作用,推广过碳酰胺在农业方面的应用,有着较好的潜在市场和现实意义。

参考文献:

[1]余刚,黄俊,张彭义.持久性有机污染物:倍受关注的全球性环境问题[J].环境保护,2001(4):37-39.  
[2]陈菊,周青.土壤农药污染的现状与生物修复[J].生物学教学,2006,31(11):3-6.  
[3]李仲华.试述土壤污染对人类健康的侵害[J].环境科学与管理,2009,34(7):192-194.  
[4]郭荣君,李世东,章力建,等.土壤农药污染与生物修复研究进展[J].中国生物防治,2005,21(3):129-135.  
[5]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(12):4385-4390.  
[6]Mclachlan M S. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains[J]. Environmental Science and Technology, 1996,30(1):252-259.  
[7]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.  
[8]王力敏,姜永海,张进保,等.某典型农业活动区土壤与地下水有机氯农药污染健康风险评价[J].环境科学学报,2013,33(7):2004-2011.  
[9]曹启民,王华,张黎明,等.中国持久性有机污染物污染现状及

逯颖,王涛,田阳. 秦岭山地森林植被变化及对气候响应的地形影响[J]. 江苏农业科学,2018,46(1):214-218.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.01.056

# 秦岭山地森林植被变化及对气候响应的地形影响

逯颖<sup>1,2</sup>, 王涛<sup>2,3</sup>, 田阳<sup>4</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083; 2. 西安科技大学测绘科学与技术学院,陕西西安 710054;  
3. 西北大学城市与环境学院,陕西西安 710127; 4. 重庆市綦江区横山镇人民政府,重庆 401460)

**摘要:**地形是影响森林植被分布与生长的重要地理因子,秦岭山地作为中国中部重要生态屏障区,其森林植被变化及对气候变化响应研究受到广泛关注。基于 2000—2014 年秦岭山地 MODIS NDVI、DEM、气温和降水数据,利用线性趋势法和相关系数对森林植被变化及对气候响应的坡向、坡度影响进行了分析,研究结果:(1)秦岭山地森林植被以落叶阔叶林为主,占森林总面积的 59.72%。按坡向划分,森林植被主要分布在半阳坡上,约占 50%;按坡度划分,森林植被主要集中在斜坡和陡坡上,共占 50% 以上。(2)2000—2014 年秦岭山地各森林植被 NDVI 均呈线性增加过程,在坡向和坡度上均表现为落叶阔叶灌木林线性增加速率最高、落叶阔叶林次之、常绿针叶林最低的特征,并且落叶阔叶灌木林、落叶阔叶林、常绿阔叶林的主体部分均呈显著的线性增加趋势,而针阔混交林、常绿针叶林的增加过程不显著。(3)秦岭山地森林植被与气温在不同坡向和坡度上均呈负相关关系,而与降水呈正相关关系,反映该区域热量条件充足,降水成为森林植被生长的主要限制因子。同时,在不同一坡向上,随着坡度的增加,气温、降水与森林植被的相关关系变化趋势较为一致。研究结果表明,秦岭山地地形条件对森林植被分布影响较大,而不同地形上水热条件对植被生长发育影响较小。

**关键词:**MODIS NDVI;线性趋势;相关系数;坡向;坡度;秦岭山地

**中图分类号:**S718.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2018)01-0214-05

全球环境变化尤其是全球气候变暖及所导致的全球气温

上升、降水变率增大等受到国内外学者的广泛关注<sup>[1-2]</sup>,也逐次被联合国气候变化专门委员会气候变化报告所证实<sup>[3]</sup>,报告认为,全球气候变暖对高纬度地区和高海拔地区的生态环境影响较大,这些区域也成为全球及区域气候变化的敏感地带,成为研究热点地区<sup>[4-5]</sup>。秦岭山地作为中国中东部最为重要的山脉,陆地生态系统类型多样,由于高差较大,植被地带性发育较好,自下而上依次为山地农耕植被、山地落叶阔叶林带、山地针叶林带和高山灌丛草甸带<sup>[6]</sup>。丰富的植被覆盖类型,使秦岭山地成为研究全球及区域气候变化的重要场

收稿日期:2017-04-20

基金项目:国家林业公益性行业科研专项(编号:201304309);黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室开放基金(编号:A314021402-1616)。

作者简介:逯颖(1994—),女,山西寿阳人,硕士研究生,主要从事林业遥感研究。E-mail:luying82500@163.com。

通信作者:王涛,博士,讲师,主要从事区域环境变化研究。E-mail:wht432@163.com。

治理技术进展[J]. 中国农学通报,2006,22(2):361-365.

[10]李乐舜. 过碳酸胺开发应用前景广阔[J]. 小氮肥设计技术,2004,25(1):46-48.

[11]钟宁,曾清如,李顺兴,等. 过碳酸胺对土壤中非离子表面活性剂的修复研究[J]. 土壤,2009,41(6):947-951.

[12]乔秀丽,田军. 二次逐步回归优化制备过碳酸胺工艺[J]. 应用化工,2012,41(11):1980-1982.

[13]王鸿显,任保增,刘瑛,等. 湿法生产过碳酸胺原料配比的理论分析和实验研究[J]. 化学通报(网络版),2002,65(1):864-868.

[14]Okano T, Tamura T, Abe Y, et al. Micellization and adsorbed film formation of a binary mixed system of anionic/nonionic surfactants[J]. Langmuir,2000,16(4):1508-1514.

[15]Yang K, Zhu L, Xing B. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS[J]. Environmental Science & Technology,2006,40(13):4274-4280.

[16]宋春满,方敦煌,邓云龙,等. 土壤中 17 种有机氯农药残留量的毛细管气相色谱测定法[J]. 分析实验室,2007,26(6):41-43.

[17]董冀川,杨琼. 气相色谱法同时分析测定土壤中 15 种有机氯农药残留[J]. 中国环境监测,2009,25(4):7-10.

[18]曹梦华,王琳玲,陈静,等. 有机氯农药污染土壤的 Fenton 氧化修复研究[J]. 环境工程,2012,30(5):127-130.

[19]李莹,李方敏. Fenton 氧化法修复多环芳烃污染土壤的研究进展[C]//2014 中国环境科学学会学术年会论文集. 北京:中国环境科学学会,2014:6228-6229.

[20]Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,152(1):128-139.

[21]Valderrama C, Alessandri R, Aunola T, et al. Oxidation by fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,166(2/3):594-602.

[22]汤艳杰,贾建业,谢先德. 铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J]. 地球科学进展,2002,17(4):557-564.

[23]任丽英,马家恒,徐振,等. 铁铝复合氧化物对土壤 Mn、Pb 和 Cd 有效性的影响[J]. 矿物学报,2014,34(3):396-400.