

近十年我国 DDT 文献研究分析及替代技术进展

舒秋香 (安徽省石台县环境监测站, 安徽池州 245100)

摘要 通过 CNKI 数据库进行检索, 并借助文献计量, 以年度分布、主要作者、研究机构等为指标分析了我国自 2009 年禁止生产、流通、使用和进出口 DDT 开始在 DDT 禁止前后 5 年内的研究现状; 在 DDT 的替代技术方面, 国内含 DDT 防污漆的替代技术得到了 GEF 的资金支持, 目前已研发出无毒无害的产品, 并开始工业化生产。

关键词 DDT; 文献计量; 替代技术

中图分类号 S-058 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)27-09354-02

Analysis of DDT Documents in China in Recent 10 Years and Alternative Technology Progress

SHU Qiu-xiang (Shitai Environmental Monitoring Station, Chizhou, Anhui 245100)

Abstract Through retrieving CNKI database, by means of bibliometrics, with annual distribution, main author, research institute as indicators, the research situation of five years before and after the ban on DDT which prohibited to produce, circulate, use and import and export of DDT since 2009 in China was analyzed. In alternative technology to DDT, usage in production of antifouling technology supported by the GEF fund, has developed a non-toxic harmless product, and began to industrial production.

Key words DDT; Bibliometrics; Alternative technology

我国在 2001 年 5 月 23 日共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称“《POPs 公约》”), 从而启动了全球携手以淘汰、削减和控制 POPs 的进程^[1]。我国是《POPs 公约》的首批签约国之一, 并于 2004 年 6 月 25 日由全国人大常委会批准, 该公约已于 2004 年 11 月 11 日对我国正式生效。我国于 2009 年环境保护部第 23 号文件中明确规定“自 2009 年 5 月 17 日起, 禁止在中华人民共和国境内生产、流通、使用和进出口滴滴涕 (DDT)、氯丹、灭蚊灵及六氯苯。紧急情况下用于病媒防治的 DDT 其生产和使用问题, 由有关部门协商解决”。DDT 是首批控制的 POPs, 从公约生效开始, 履约 10 年内和被禁用 5 年内我国在 DDT 领域的研究和控制发生了很多变化。为了更好地了解目前国内 DDT 领域的研究和控制技术现状, 笔者用文献计量学方法, 分析了 2004~2013 年国内 DDT 文献的动态分布、期刊分布、主题分布和机构分布等情况, 以期对 DDT 的研究和控制提供参考。

1 数据来源与方法

以 CNKI 系列数据库和万方数据库为文献源, 基本可反映国内 DDT 研究控制状况。检索入口分别选“摘要”、“关键词”、“篇名”、“主题”, 检索词“DDT 或滴滴涕”进行检索, 检索国内 2004 年 1 月 1 日至 2013 年 2 月 31 日期间有关文献题录数据, 并套录全部字段内容用于分析。采用文献计量法, 从套录的文献题录中分别提取作者、期刊来源、机构等字段内容, 利用办公软件 Excel 和 Access 数据软件对各项数据进行处理, 得到相关数据。

2 结果与分析

2.1 文献的总量及年度分布 根据 CNKI 系列数据库检索提供的信息, 近 10 年内共检索出近 3 000 篇文献, 逐篇整理, 去除会议报道, 以及重复、无关题录, 以及一稿多发等文献,

共剩余 2 231 篇文献。文献的数量一定程度上反映了该领域的研究水平和发展程度^[2]。论文的年度分布趋势 (图 1) 显示, 从 2004 年《POPs 公约》对我国生效开始, 2004 年最小为 134 篇, 占 6.0%, 随后文献量逐渐上升, 2008 年文献量最大为 282 篇, 占 12.6%, 2009 年后文献量除 2011 年所有上升外, 总体下降, 这与 2009 年我国全面禁止使用 DDT 有一定的相关性。

而在 1980~2003 年期间, 与 DDT 相关的文献量每年基本在 70~130 篇, 其后 DDT 的文献逐年增多与我国 2004 年加入《POPs 公约》并禁用 DDT 有关, DDT 的研究受到了各研究单位和学者的重视。

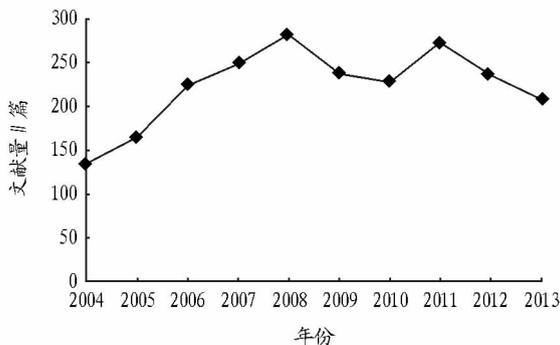


图 1 DDT 文献年度分布

2.2 文献类型分布 经过统计, DDT 的文献类型中期刊论文最多 1 399 篇, 涉及分析、替代、治理、机理等领域; 其次是硕士 (博士) 学位论文 385 篇, 主要是机理类型; 报纸文献为 141 篇, 主要是一些科普信息 (表 1)。

表 1 2004~2013 年 DDT 文献类型分布情况

文献类型	文献量/篇	占总量百分比/%
期刊论文	1 399	63
会议论文	306	14
硕士 (博士) 论文	385	17
报纸文献	141	6

作者简介 舒秋香 (1983-), 女, 安徽池州人, 助理工程师, 从事环境监测分析。

收稿日期 2014-08-14

2.3 引文分析 由表 2 可知,被引次数最高的前 10 篇文献总引次数为 852 次。文献被引次数越多,说明该文献在同行引起的关注度最高,其学术影响力也越大^[3]。10 篇论文分布在 10 种期刊上,十分分散,被引次数最高的文章来自的杂志

是《土壤学报》,其次是《环境科学》。10 篇文献中,有 3 篇是来自中国科学院南京土壤研究所,分别是被引频次排第 1、3、10 位,南京土壤研究所无疑是产出高且被引论文最多的机构,在 DDT(农药)领域有着一定的影响力。

表 2 DDT 研究领域引文位列前 10 篇的论文

序号	题名	作者	单位	期刊	被引次数
1	苏南农田土壤有机氯农药残留规律	安琼等	中国科学院南京土壤研究所	土壤学报	150
2	海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查	王泰等	清华大学	环境科学	112
3	北京地区土壤中有机氯农药类 POPs 残留状况研究	史双昕等	中日环境友好保护中心	环境科学研究	83
4	微波辅助萃取-固相微萃取-气相色谱法同时测定茶叶中的有机氯和拟除虫菊酯农药残留	袁宁等	厦门大学	色谱	78
5	土壤中 13 种有机氯农药超声波提取方法研究	朗印海等	中国科学院南京土壤研究所	环境科学学报	77
6	青菜中多种农药残留量的分析方法	赵维佳等	南京农业大学	南京农业大学学报	75
7	青岛地区土壤中 OCPs 和 PCBs 污染现状研究	耿存珍等	青岛大学	青岛大学学报(工程技术版)	74
8	北京市农田土壤中有有机氯农药残留的空间分析	张红艳等	中国农业大学	中国农业科学	70
9	淮河(江苏段)水体有机氯农药的污染水平	郁亚娟等	南京大学	环境化学	69
10	南京某地农业土壤中有机污染分布状况研究	葛成军等	中国科学院南京土壤所	长江流域资源与环境	64

2.4 主要作者 一般来说,该领域的主要研究者就是该领域的核心作者,根据分析,发文量排在 11 位的作者有:严传俊(23)、陈必良(20)、范玮(18)、祁士华(17)、蒋新(15)、甘居利(14)、马向东(13)、余刚(13)、安琼(12)、吕永龙(12)、王治武(11)、祁士华(11)、张干(10)、吕文(10)、麦碧娴(10)、孙玉川(10)、孙养信(10)、陶澍(10)、翁春生(10)、郑龙席(10)、邝继顺(10)、李君(10)、史雅娟(10)。

2.5 研究机构分布 研究和分析文献作者所在的机构或单位可反映我国 DDT(POPs 类)研究的核心研究机构,有利于了解我国在该领域的研究队伍的现状。从发文量最多的前 10 个研究机构分析来看,高校为 6 所,占 50% 以上,剩下为科研机构,无企业,这些研究单位分布在全国各区域(图 2)。通过检索发现有 92 篇文献有企业单位参与,占总文献的 4.1%,企业的参与度不高,对于 DDT 被禁用后,寻找到其替代品并应用存在困难,需要企业的积极参与和推广,今后要加强科研单位与企业间的交流。

3 含 DDT 防污漆替代技术

以含 DDT 防污漆的替代技术为例,说明 DDT 的替代技术的进展。为了推动防污漆的替代技术在我国的发展,环境保护部对外合作中心利用国内的配套资金和 GEF 资金^[4],用于我国含 DDT 防污漆替代(简称“DDT 替代项目”),项目总经费为 2 295.5 万美元,其中 GEF 赠款为 1 070.5 万美元。

据统计,目前正常生产的船舶防污漆生产企业 34 家^[5],主要分布在我国的广东、浙江、福建、上海和江苏等地,山东、广西、天津和海南也有少量分布。2005 年我国 DDT 防污漆生产总量 4 830 t,DDT 用量 212 t。34 家企业中的 19 家仍在生产 DDT 船舶防污漆(其中 11 家企业同时生产不含 DDT 的船舶防污漆),另有 13 家企业只生产不含 DDT 船舶防污漆,2 家已停止生产船舶防污漆。

环保部对外合作中心的“DDT 替代项目”于 2010 年 10 月 14 日开始组织专家对黄渤海海区、东海海区、南海海区

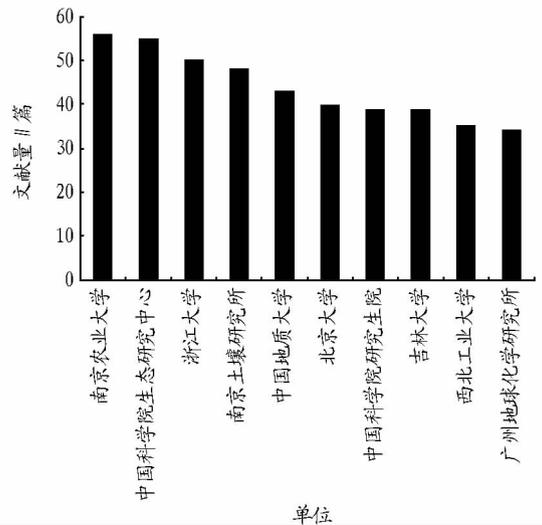
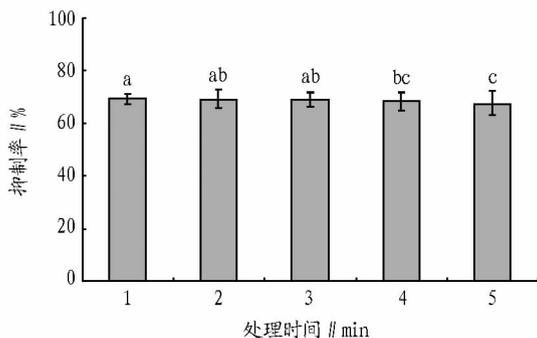


图 2 DDT 研究文献的研究机构分布

DDT 替代品防污涂料最终评审,以实船试验结果为优先考虑的原则,综合考虑防污涂料的试验室检验结果,评出 14 个符合低风险要求的 DDT 替代防污涂料可以生产,并可在相应的海域使用。从技术路线上看,14 个 DDT 替代的防污涂料属于溶解型、无锡自抛光型,适合渔船使用。这些 DDT 替代品已在浙江鱼童、飞琼等企业开始工业化生产。

同时,通过该项目建立 DDT 防污漆替代品推广激励资金申报机制,激励更多的企业生产不含 DDT 的防污漆产品,激励计划分为 2 期,在该激励期内,企业每生产和销售 1 t 替代品,可获得 3 000 ~ 4 500 元的产销激励资金。此外,企业通过实施促销让利消费者(如买赠活动、代金券、折扣价格等)并提供可核查凭证,按促销 1 t 替代品实际让利额度提供相应促销激励资金,但促销激励资金最高为 1 500 元/t^[6]。该激励计划于 2013 年底完成。



注:不同字母表示处理间在0.05水平差异显著。

图3 蛋白酶K对球孢链霉菌JK-1发酵滤液抑菌活性的影响

逐步增加,50%饱和度的硫酸铵可将发酵滤液里面的抗菌物质完全沉淀下来。随着硫酸铵饱和度从60%增加至100%,其沉淀的抑菌活性物无显著差异。

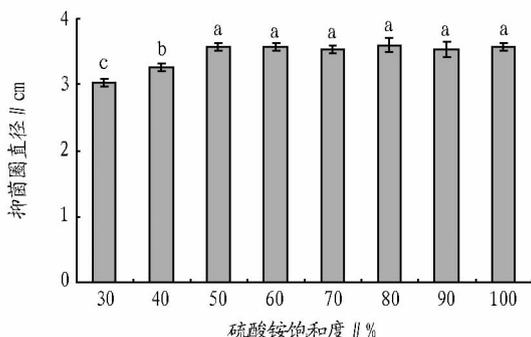
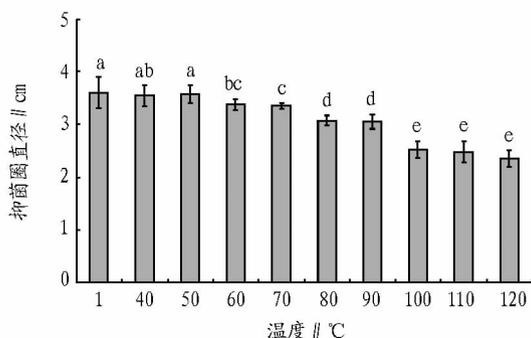


图4 不同饱和度的硫酸铵盐析后沉淀的抑菌活性

2.2 抗菌物质粗提物的基本性质

2.2.1 热稳定性。经硫酸铵盐析获得的抗菌物质粗提物在40、50℃下处理30 min其抑菌活性与对照相比无显著变化,而高于60℃的温度处理其抑菌活性呈下降趋势(图5)。但即使在120℃下处理30 min仍然具有较强的抑菌活性,其抑菌圈直径可达2.4 cm。

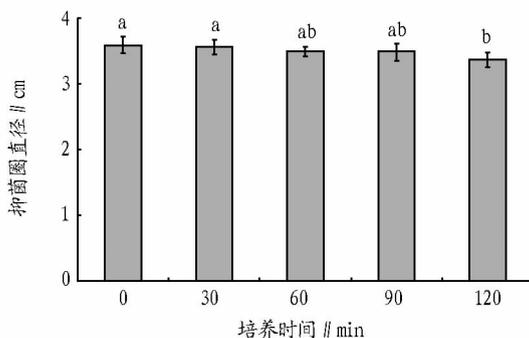


注:不同字母表示处理间在0.05水平差异显著。

图5 不同温度对抗菌物质粗提物抑菌活性的影响

2.2.2 蛋白酶K对粗提物抑菌活性的影响。粗提物经过蛋白酶K处理90 min其抑菌活性与对照相比无显著差异,而处理120 min后其抑菌活性显著降低(图6)。

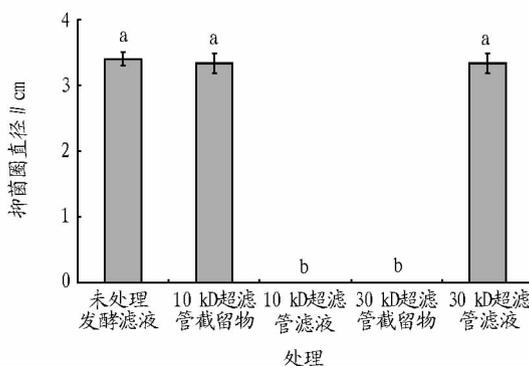
2.2.3 抗菌物质分子量的初步测定。经过截留分子量为10 kD的超滤管超滤后,其滤液无抑菌活性而截留物有抑菌活性,说明抗菌物质不能穿过截留分子量为10 kD的滤膜,其



注:不同字母表示处理间在0.05水平差异显著。

图6 蛋白酶K对粗提物抑菌活性的影响

分子量大于10 kD(图7)。经过截留分子量为30 kD的超滤管超滤后,其滤液有抑菌活性而截留物无抑菌活性,说明该抗菌物质可穿过截留分子量为30 kD的滤膜,分子量小于30 kD。由此推测出球孢链霉菌JK-1产生的抗菌物质的分子量在10~30 kD。



注:不同字母表示处理间在0.05水平差异显著。

图7 球孢链霉菌JK-1抗菌物质粗提物超微过滤后各组分抑菌活性

3 结论与讨论

前人研究表明,球孢链霉菌在低温($\leq 15^\circ\text{C}$)培养的情况下可产生一类多肽类抗生素——冷霉素,并且发现最适于冷霉素产生的温度是 12°C ^[6-7]。在中等温度下($15\sim 30^\circ\text{C}$),球孢链霉菌可产生水溶性的抗生素——力达霉素、M-81和溶菌酶等^[7-9]。对球孢链霉菌JK-1产生的抗菌物质的稳定性研究结果表明,其产生的抗菌物质在高于 40°C 的温度下处理或蛋白酶K处理的情况下其抑菌活性均呈下降趋势,且可被硫酸完全沉淀下来,说明该抗菌物质为蛋白类抗生素,可通过硫酸铵盐析进行初步提纯。抗菌物质在酸性和中性条件下稳定,而在强碱性条件下($\text{pH}\geq 11$)活性显著降低。超滤的结果表明,JK-1产生的抗菌物质的分子量在10~30 kD。这与前人报道的球孢链霉菌产生的蛋白类抗生素力达霉素的分子量(15 kD)较接近。然而,前人的研究多集中于球孢链霉菌产生抗肿瘤活性的抗生素方面,而对其产生的对植物病害有较好防治效果的抗菌物质的研究较少^[3,10]。笔者初步研究了球孢链霉菌产生的对多种植物病原菌有拮抗作用的抗菌物质的理化特性,为该菌的田间应用提供了理论依据,同时也为分离鉴定其抗菌物质的分子结构奠定了基础。

(下转第9363页)