

杀虫双农药在土壤中行为的研究

徐瑞薇 胡钦红 靳伟 李德平

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了杀虫双的降解、吸附和田间淋溶情况。结果表明：杀虫双在pH3—9范围内的水解反应极为缓慢，杀虫双在土壤中的降解主要是微生物作用下的生物降解过程，杀虫双和沙蚕毒素在太阳光下的降解作用很快。土壤对杀虫双的吸附量很少，而沙蚕毒素较易被土壤所吸附。田间试验结果证实了杀虫双具有很大的淋溶趋势，应对该农药的地下水污染予以重视。

杀虫双是沙蚕毒系仿生农药(化学名称为2-N, N-二甲氨基-1,3-双硫代磷酸钠基丙烷)。1934年日本新田从浅海泥沙里的环形动物——沙蚕体内分离出沙蚕毒，1962年桥本等人确定了沙蚕毒的化学结构(4-N, N-二甲氨基-1, 2-二硫戊烷)。1967年，日本武田药品公司首先推出以沙蚕毒骨架结构为基础的合成农药巴丹。杀虫双是合成巴丹的中间体，于1976年被贵州化工研究所等单位所开发^[1,2]，把它作为商品农药是我国首创，经过二十多个省、市的大田药效试验，证明杀虫双对水稻、麦类、蔬菜、果树等多种农作物的主要害虫均有良好的防治作用^[3,4]。

八十年代初，有关杀虫双环境行为已有初步报道^[5,6]。但由于杀虫双在我国已沿用十多年，施用量很大，近年又出口东南亚国家，需要对其环境影响作进一步深入研究，本文主要侧重于杀虫双在农田土壤中的行为研究。

材 料 和 方 法

1. 土壤样品的采集、处理和性质测定

室内试验选择了我国具有广泛代表性的红壤、黑土、黄棕壤、潮土和水稻土，采样地都没有直接施用过杀虫双等沙蚕毒素农药的历史，采样深度为0—20cm。按照常规方法对试样进行处理和基本理化性质的测定^[7,8]，结果示于表1中。

2. 农药及试剂

杀虫双结晶含两个分子结晶水，99.5%纯品；沙蚕毒素草酸盐浅黄色结晶，99.5%纯品，均由贵州省化工所提供。

乙醚、盐酸、氯化钠、硫化钠、无水硫酸钠等化学试剂均为分析纯。乙醚经重蒸处理，气相色谱测定沙蚕毒素时，无干扰峰。

表 1 供试土壤的一些基本情况

Table 1 Properties of soils

项 目	黑土	潮土	水稻土	黄棕壤	红壤	项 目	黑土	潮土	水稻土	黄棕壤	红壤
采样地点	黑龙江 北安	河南 封丘	江 苏 江 宁	江 苏 江 宁	江 西 鹰潭		黑龙江 北安	河南 封丘	江 苏 江 宁	江 苏 江 宁	江 西 鹰潭
OM(%)	6.50	0.65	1.63	1.53	1.16	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)^{1)}$	0.31	0.062	0.32	0.20	0.41
pH(1:1)	5.54	8.25	7.45	7.03	4.85	$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)^{1)}$	0.26	0.065	0.14	0.12	0.24
CEC(mI/100g)	33.82	5.98	18.72	17.42	9.82	$\text{MnO}(\%)^{1)}$	0.047	0.020	0.028	0.050	0.012
砂粒(%)	28.0	51.1	23.7	35.0	26.0	$\text{SiO}_2(\%)^{1)}$	0.053	0.064	0.11	0.10	0.031
粉砂粒(%)	38.9	31.0	44.2	38.3	32.6	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)^{2)}$	1.33	1.02	1.65	1.96	3.96
粘粒(%)	33.1	17.9	32.1	26.7	41.4	$\text{SiO}_2(\%)^{2)}$	2.69	0.98	1.37	2.06	2.77
						$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)^{2)}$	0.68	0.091	0.30	0.34	1.38

1) Tamme's溶液提取, 2) DCB溶液提取, 3) 0.5mol/l NaOH提取.

3. 主要仪器设备

日本岛津株式会社, GC-9A型气相色谱仪, ^{63}Ni 电子捕获检测器, C-R3A色谱数据处理器.

恒温室、振荡器、蒸气灭菌锅等.

4. 杀虫双残留测定

由于杀虫双农药的极性很大, 不能直接用电子捕获鉴定器进行气相色谱测定, 但杀虫双在硫化钠作用下可定量地转化为沙蚕毒, 后者在碱性条件下能用乙醚萃取出来, 纯化后用电子捕获检测器测定沙蚕毒的含量, 从而计算出相应的杀虫双含量, 环境样品(水、土、作物)的回收率在70—90%之间, 变异系数小于10%.

结 果 与 讨 论

1. 杀虫双的降解性

1.1 杀虫双的水解作用

水解作用在评价化学品的环境效应时十分重要, 按OECD试验准则中有关水解试验的规定顺序^[9], 首先进行了杀虫双在pH3, 7和9的缓冲溶液中, 于50℃水浴里(避光)五天后的水解率测定. 结果表明, 杀虫双的含量变化均小于10%, 说明水解作用十分缓慢.

当介质的碱性增加时, 杀虫双的水解作用开始加强. 用0.01mol/l (pH=11.9) 和0.02mol/l (pH=12.3) NaOH溶液, 加入杀虫双, 在50℃恒温水浴中进行水解, 用一级反应方程计算杀虫双的水解半衰期, 结果示于图1. 按杀虫双的分子结构和化学特性, 杀虫双在碱性介质和氧化条件下, 可转化为沙蚕毒素, 然后沙蚕毒素可进一步分解. 杀虫双的水解行为和巴丹是一致的^[10].

1.2 杀虫双在土壤中的降解作用

采用室内培养试验, 以红壤、黑土、黄棕壤和潮土作为供试土壤, 称取50g供试土壤若干份, 分别置于锥形瓶中, 加蒸馏水保持土壤湿度为田间持水量的60%, 称准总重

量(瓶+土+水)塞上棉花塞。先经过30℃两个星期的预培养,然后分别加入100ppm 杀虫双水溶液2ml,在恒温室内进行培养(每三天加水至恒量,以维持土壤湿度),定期取样分析土壤中杀虫双的浓度,试验结果用 $\ln C-t$ 表示,见图2。以一级反应方程计算杀虫双在不同土壤中的降解半衰期示于2表中。

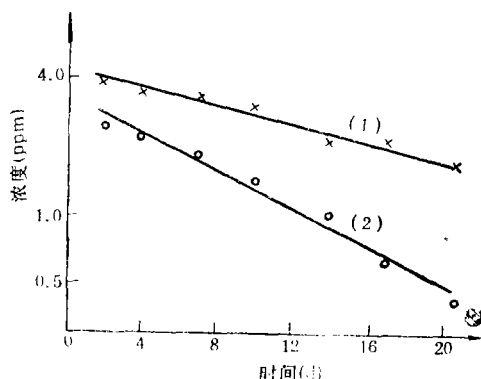


图 1 杀虫双的水解作用

(1) 0.01mol/l NaOH 介质 $t_{1/2}=15.4d$

(2) 0.02mol/l NaOH 介质 $t_{1/2}=7.54d$

Fig. 1 Hydrolysis of Dimehypo

表 2 不同土壤中杀虫双浓度($\ln C$)
和时间(t) $\ln C=a+Kt$ 方程计算的
半衰期($t_{1/2}$)值

Table 2 Calculated constants and
correlation coefficients for Dimehypo
degradation in soils, using equation
 $\ln C=a+Kt$

	红 壤	黑 土	黄棕壤	潮 土
r	0.982	0.978	0.983	0.989
a	1.328	1.367	1.516	1.440
k	0.0113	0.0180	0.116	0.169
$t_{1/2}(d)$	69.3	38.5	6.0	4.10

培养后,杀虫双在四种土壤中的降解率都小于10%,以外推法计算半衰期都在数年以上,远远低于未灭菌土壤。降解速度的对比说明,杀虫双在土壤中的降解主要归因于土壤微生物的降解作用。在灭菌土壤中,即使在pH8.25的土壤中杀虫双仍十分稳定,不易消失。

用江宁水稻土模拟旱地(调节土壤水分为60%的田间持水量)和水田情况,在恒温室内(30±1℃暗室)培养50d,定期采样以比较水、旱条件下杀虫双的降解速率,试验结

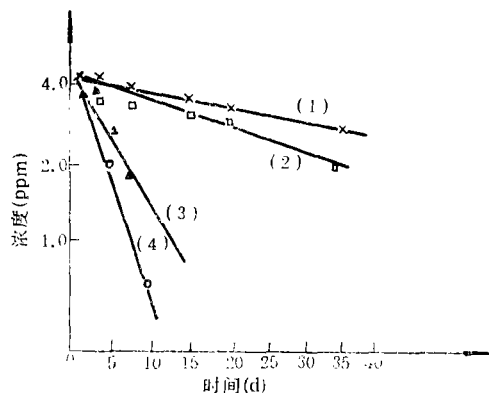


图 2 不同类型土壤中杀虫双的降解

(1) 红壤 (2) 黑土 (3) 黄棕壤 (4) 潮土

Fig. 2 Degradation of Dimehypo in
different type of soils

试验结果表明,红壤、黑土、黄棕壤和潮土四种供试土壤中杀虫双的降解速度相差甚远,显然半衰期大小与不同土壤的组成性质等特性有关。在表1所列土壤诸性质中,半衰期 $t_{1/2}$ 与土壤 pH 之间有显著的相关性(简单一元回归的 $r=-0.976^*$)

对上述四种不同类型土壤作灭菌处理,然后在同样条件下加杀虫双平行培养,以比较灭菌和不灭菌土壤中杀虫双消失的情况。试验结果表明,杀虫双在灭菌土壤中的降解都十分缓慢,经35d

果见图3。计算得到杀虫双的半衰期 $t_{1/2}$ ，旱地为5.0d，水田为12.8d，两者相差达两倍有余。说明好气条件有利于杀虫双的降解，而在厌气条件下杀虫双的降解相对要缓慢得多。

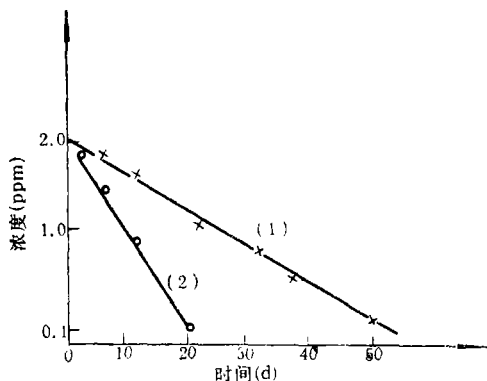


图 3 旱地和水田条件(室内模拟)下杀虫双的降解

1. 水田 $t_{1/2}=12.8\text{d}$ 2. 旱地 $t_{1/2}=5.0\text{d}$

Fig. 3 Degradation of Dimethypo in aerobic and anaerobic conditions

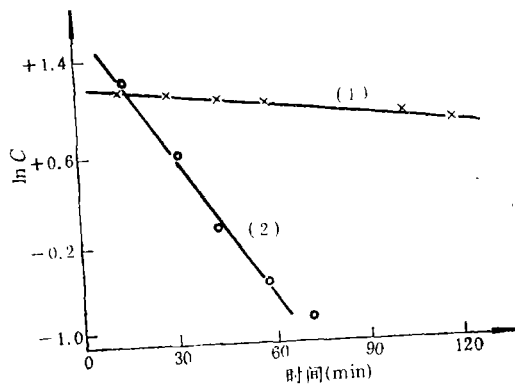


图 4 杀虫双和沙蚕毒素的光解作用

1. 杀虫双 (平均光照度30000lx), $t_{1/2}=3.75\text{h}$

2. 沙蚕毒素 (平均光照度54000lx), $t_{1/2}=21.0\text{min}$

Fig. 4 photodecomposition of Dimethypo and Nereistoxin

1.3 杀虫双和沙蚕毒素的光解作用*

在石英试管中分别加入杀虫双或沙蚕毒素水溶液，将试管置于与水平面呈 30° 的位置，在阳光下照射，定期测定。试验结果用 $\ln C-t$ 表示，按一级动力学方程计算出光解

* 南京大学孔令仁副教授等与本组合作研究。

半衰期 $t_{1/2}$, 见图4, 杀虫双为3.75h, 沙蚕毒素为21min, 说明它们能很快被光解。

2. 杀虫双和沙蚕毒素的吸附性能研究

以红壤、黑土、黄棕壤、潮土和水稻土五种土壤进行杀虫双和沙蚕毒素的吸附试验, 土水比为1:5, 以0.01mol/l CaCl₂溶液为支持电解质, 在25±1℃恒温条件下振荡18h使之达到平衡, 采用减量法计算吸附量。

将在不同的初始浓度下, 所测得的杀虫双或沙蚕毒素在水溶液和土壤吸附相中的平衡浓度, 与Freundlich方程拟合, 吸附参数列于表3中。

表 3 不同土壤上杀虫双与沙蚕毒素的吸附参数

Table 3 Adsorption parameters of Dimehypo and Nereistoxin in soils

	参 数	黑 土	潮 土	水 稻 土	黄 棕 壤	红 壤
杀 虫 双	K_d	1.04	0.834	0.770	0.930	0.533
	K_{oc}	27.6	221	81.5	105	79.2
	$1/n$	0.70	0.83	0.72	0.75	0.53
	r	0.990	0.997	0.999	0.999	0.984
沙 蚕 毒 素	K_d	54.4	2.74	9.86	9.69	7.22
	K_{oc}	1400	727	1043	1092	1072
	$1/n$	0.97	0.57	0.81	0.67	0.83
	r	0.977	0.987	0.998	0.999	0.996

从试验结果可以看到, 由于土壤胶体以带负电荷为主, 排斥呈阴离子态的杀虫双, 土壤对杀虫双的吸附能力很弱, 而沙蚕毒素在土壤上的吸附量则相对较大, 而且不同土壤上的吸附特性差异甚大, 其中尤以黑土和潮土两者差异最为显著。将 K_d 值与土壤性质求简单的直线相关, 发现对沙蚕毒素来说, K_d 与有机质含量OM之间的相关性达到极显著水平 ($r=1.000^{***}$), 说明沙蚕毒素作为非离子型化合物, 由于疏水键与范德华引力的作用, 主要被吸附在土壤的有机质上。将 K_d 值除以各个土壤的有机碳百分数即得 K_{oc} 值。由于有机质对沙蚕毒素吸附的主要贡献, 用 K_{oc} 更能恰当地表达其在土壤上的吸附容量。

应用逐步回归分析计算 K_d 值与不同土壤基本性质的测定含量之间的关系, 分别得到如下回归方程。

$$\text{杀虫双: } K_d = 0.8693 + 8.0683 (\text{active Mn}) - 1.5028 (\text{active Si}) - 0.0977 (\text{free Fe}) \\ r^2 = 0.9999$$

$$\text{沙蚕毒素: } K_d = 0.4153 + 8.7008 (\text{OM}) - 0.1098 (\text{Silt}) + 0.0739 (\text{free Fe}) \\ r^2 = 0.9999$$

值得注意的是, 土壤中Tamm's溶液所提取的活性锰、活性硅和DCB提取的游离氧化铁与杀虫双的吸附密切相关, 尤以活性锰的影响最大。我们认为, 由于杀虫双在土壤溶液中呈阴离子态, 金属阳离子的桥联作用很可能是导致杀虫双吸附的最主要机理。

3. 杀虫双在水稻田中的淋溶

由于杀虫双水溶性很大, 且很少为土壤所吸附, 有必要进一步了解杀虫双在水稻田土层中的渗漏淋溶情况, 1988年在南京市东南郊一块约七亩地的水稻田中, 于8月4日按

25%杀虫双水剂每亩施药250g.在水稻田中随机选择了A,B,C,D,E,F六个采样点,于10月12日用土钻采样,每点按10cm一层,共分八层,然后测定每点各土层中杀虫双含量,分析结果见表4.结果表明,杀虫双在水稻田中极易向下淋溶,且在土层深处不易降解,在施药70d后,除C采样点无检出外,其它样点均有检出,总检出率为62%.由于水稻田的地下水位往往较浅,杀虫双对地下水的潜在危害,应引起人们的注意.

表 4 不同深度土层中杀虫双和沙蚕毒素的残留量(ppb)

Table 4 Concentration-depth profiles of total residue of Dimethypo and Nereistoxin(ppb)

深度 (cm)	代 号	A	B	C	D	E	F
0—10		23.7	45.0	N.D	N.D	2.4	42.9
10—20		22.9	55.2	N.D	1.8	21.4	35.1
20—30		20.0	55.4	N.D	N.D	5.4	30.7
30—40		11.2	60.5	N.D	N.D	6.6	26.5
40—50		1.3	89.4	N.D	1.0	9.9	12.4
50—60		N.D	32.2	N.D	5.9	N.D	5.7
60—70		4.3	42.7	N.D	4.1	5.4	2.4
70—80		N.D	51.9	N.D	N.D	6.8	2.7

结 论

1. 杀虫双在pH3—9范围内的水解反应极为缓慢,介质碱性的增强则导致水解率的提高.不同类型土壤中杀虫双的降解差异甚大,降解速率随土壤pH的降低而减缓,杀虫双在土壤中的降解主要是微生物作用下的生物降解过程.杀虫双和沙蚕毒素在太阳光下的降解速率很快.

2. 杀虫双在土壤上的吸附很弱,金属阳离子的桥联作用可能是其主要的吸附机制.而沙蚕毒素的吸附则较强.而且在不同土壤上的吸附容量差异也较大,土壤有机质是沙蚕毒素的主要吸附点.

3. 由于杀虫双农药水溶性大,不易水解,在土壤上吸附很弱,在一般的土壤pH条件下降解较缓慢以及深层土壤中微生物活性很弱等特性,杀虫双很可能会淋溶到土层深处而对地下水造成危害.在南京郊区水稻田中的实测结果,证实了杀虫双较强的淋溶趋势.

参 考 文 献

- [1] 贵州省化工研究所, 1983. 农药工业, (4): 12—16
- [2] 唐太斌, 1984. 贵阳化工, (1): 40—49
- [3] 施玉梁, 1976. 生物科学消息. 上海科技图书出版社, 7—16
- [4] 唐太斌, 1982. 农药, (4): 45—46
- [5] 陈祖义等, 1980. 土壤, (1): 23—27
- [6] 单友谅等, 1981. 农药, (2): 46—48
- [7] 中国科学院南京土壤研究所, 1978. 土壤理化分析. 上海科学技术出版社
- [8] 熊毅主编, 1985. 土壤胶体(第二册)——土壤胶体分析法. 科学出版社
- [9] OECD Chemicals Group, 1979. OECD Chemicals Testing Programme, Berlin
- [10] Asahi Y, Yoshida T, 1977. *Chem. Pharm. Bull.*, 25(9): 2211—26

1990年10月24日收到

STUDY ON BEHAVIOR OF DIMEHYPO IN SOILS

Xu Ruiwei Hu Qinhong Jin Wei Li Deping

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

ABSTRACT

Degradation, adsorption and field leaching of Dimehypo has been investigated. The results are as follows: hydrolysis of Dimehypo is very slow under pH range of 3 to 9. Degradation of Dimehypo is mainly microorganisms-related process. Furthermore, Dimehypo and Nereistoxin can be rapidly degraded under sunlight. Adsorption of Dimehypo by soils is negligible, while Nereistoxin can be sorbed to a large extent. Since field experiment has proved the considerable tendency of the pesticide to leach down the profile in the paddy field, particular attention should be paid to threats of Dimehypo posed to the groundwater.