

专论与综述

土壤和植物体中的结合农药残留及其环境意义

王 一 茹 刘 长 武

(农牧渔业部环境保护科研监测所)

一、序 言

为了评价农药残留环境中的意义,人们必须对两种类型的农药残留加以区别,即:用溶剂可萃取的残留和用溶剂不可萃取的残留。在土壤和植物体中,用常规的农药残留分析方法不能萃取的农药残留物(包括农药的母体化合物及其衍生物)定义为结合农药残留^[1]。

近几年来,在美国化学会(ACS)农药化学部主持下对结合农药残留问题进行了探讨;国际原子能协会(IAEA)和国际纯化学应用化学会(IUPAC)农药委员会也主持开展了这方面的协作研究。到目前为止,对结合农药残留的环境意义虽然还存在着争论,但人们普遍认为土壤和植物体中结合农药残留构成了一种潜在的环境问题。其理由如下:

1. 对土壤或植物体中可能存在的结合农药残留的性质还不了解。

2. 对结合残留的生物利用率、毒性和累积特性了解的很少。

3. 由于常规的分析方法不能测定这类残留,造成人们对土壤或植物体中的总农药残留量估计偏低。

4. 结合残留的环境归宿还不清楚。

鉴于这种情况,本文根据近年来研究的成果,对土壤和植物体中的结合农药残留及其环境意义加以论述。

二、土壤和植物体中结合农药残留的分布、释放和生物利用率

1. 土壤结合农药残留

土壤中的结合农药残留是近年来一些实验室研究的重点。表 1^[1]总结了近几年来这方面的研究成果。

有人(1975)^[2]指出,结合残留量达 10% 以上的(以母体化合物表示);残存在土壤中达到一年之久的结合残留是有意义的。据此,在土壤中结合农药残留达到这个有效数量的地方,对其结合残留的有关性质如生物可利用性、残效和在土壤中的迁移等应加以研究。

(1) 分布

近年来许多研究^[3-7]指出,土壤中结合农药残留主要是农药及其降解产物与土壤腐殖质相结合。Khan 最近用 ¹⁴C-扑草净处理有机质土壤,测定在不同的腐殖质成分中结合 ¹⁴C 残留的分布情况^[8]。腐殖质的萃取、分离、净化方法及测定结果见图 1。在胡敏素、腐殖酸和褐腐酸中总 ¹⁴C 结合残留的比例分别为 57%、11%、和 26%。同胡敏素和腐殖酸相结合的 ¹⁴C 结合残留的平均分子量 > 12000,因此,在用蒸馏水淋溶时只有很少量的 ¹⁴C 被淋溶下来。这里应特别值得注意的是在褐腐酸中存在的 ¹⁴C 结合残留(26%)。因为褐腐酸是一种天然存在的水溶性、低分子量聚合电解质,且认为它是在田间条件下存在于土壤溶液中主要的可溶性有机物。众所周知,在许多地表水中存在着褐腐酸而使自然水呈黄褐色^[9,10],因此,同可溶性的褐腐酸部分相结合的残留对植物、对水中和土壤中动物区系都是生物可利用的。

(2) 释放生物利用率

在最近的研究中,Khan 和 Iverson 用 ¹⁴C 标记的扑草净处理有机土壤,研究其结合残留的微生物释放问题^[11]。结果(见图 2)表明,微生物从土壤中释放出部分 ¹⁴C 结合残留(27.0%)。释放出来的残留(即可萃取的残留)经定性分析为扑草净、羟基扑灭津和少量 N-脱烷基化合物(2-甲硫基-4 胺基-6 异丙胺基-3-均三嗪)。可以设想微生物首先释放了结合的扑草净,然后将其降解为水解和脱烷基化合物。

表 1 某些农药在土壤中结合残留水平

农 药	土 壤	有机质(%)	农药用量(ppm)	时间*(d)	结合 ^{14}C 残留 占使用量(%)
除草剂					
丁乐灵	泥砂壤土	1.5	10	210	17
双氯乙基甲乐灵	泥砂壤土	1.5	10	210	17
2,4-D	沙壤土	4.0	2	35	28
3,4-二氯苯胺	沙壤土	1.0	0.7	540	90
敌乐胺	泥砂壤土	1.5	10	150	8
	泥砂壤土		0.6	244	55
异丙草氟胺	泥炭土	—	50	196	19
	沙壤土	—	17	196	19
氟乐灵	泥砂壤土	1.5	10	210	21
异丙乐灵	泥砂壤土	—	11	360	27
噻唑隆	沙土	2.2	10	111	41
抗野威	—	—	0.5	720	70
磺胺乐灵	泥砂壤土	—	—	1080	35
	泥砂壤土	—	—	360	56
噻草灵	壤土	1.5	10	175	13
五氯苯酚	泥砂粘土	2.3	10	24	45
环丙氟乐灵	泥砂壤土	1.5	10	210	11
扑草净	有机质土	85	12.4	150	43
敌稗	沙壤土	6.0	5	20	73
	粘壤土	4.1	6	25	73
氟乐灵	泥砂壤土	—	0.8	360	5
		1.5	10	210	7
	壤土	—	—	1080	38
	泥沙粘壤土	3.9	10	65	72
杀虫剂					
巴砂	粘壤土	4.7	20	30	35
西维因	沙壤土	3.3	2	32	32
		12.8	2	32	49
腈二氯苯醚菊酯	沙粘壤土	2.4	10	168	23
<i>p,p'</i> -DDT	泥砂壤土	4.2	1	28	25
狄氏剂	泥砂壤土	4.2	1	28	7
杀螟松	有机质土	44.4	74	50	48
	砂壤土	5.4	74	50	50
地虫硫磷	泥砂壤土	4.2	1	28	35
甲基对硫磷	泥砂壤土	4.2	6	46	32
对硫磷	沙壤土	1.3	1	28	18
	壤土	4.7	1	28	45
甲拌磷	泥砂壤土	4.7	4.0	7	26
伏杀磷	泥砂壤土	1.5	10	84	80

* 指施药至测定的间隔时间。

Roberts 和 Standen 在研究用 ^{14}C -腈二氯苯醚菊酯处理的土壤中结合残留的释放时,观察 18 周后 21~37% 的 ^{14}C 结合物矿化生成 $^{14}\text{CO}_2$ [12]。

Lichtenstein 等(1977) [13] 用 ^{14}C -灭虫磷和 ^{14}C -甲基对硫磷处理土壤,用果蝇(*Drosophila melanogaster*

Meigen) 测定其结合残留的杀虫活性。在只含结合残留的土壤中,杀虫剂浓度为 3ppm 时,24 小时内没有果蝇死亡。然而,这两种药以同样浓度施入土壤后立即放入果蝇,灭虫磷在用后 2—3 小时内,有 50% 果蝇死亡。甲基对硫磷在用后 18—20 小时内,

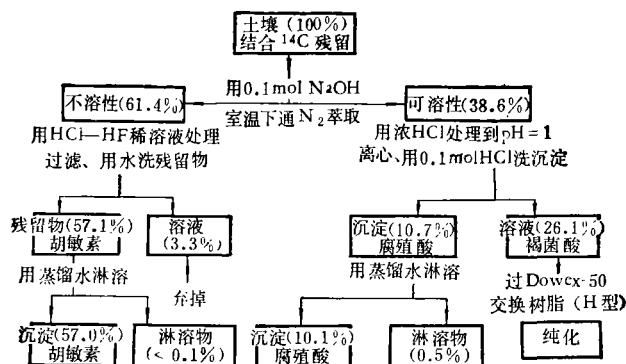
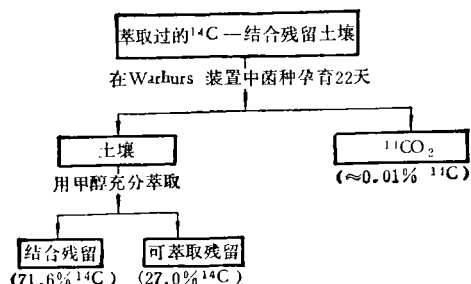
图 1 含 ^{14}C 结合残留的土壤分离流程图(括号中的数字为占土壤中总 ^{14}C 结合残留相对百分数)图 2 在 ^{14}C -扑草净处理的有机土壤中,结合 ^{14}C 残留物的微生物释放

表 2 土壤结合农药残留对植物生物利用率

农 药	作物名称	时间*	植物对土壤结合残留吸收率 (%)	参考文献
丁乐灵	大豆	4 周	0.27	
		10 周	0.74	[15]
双氯乙基甲乐灵	大豆	4 周	0.16	[15]
		10 周	0.46	[15]
敌乐胺	大豆	4 周	1.07	
		10 周	1.07	[15]
氯氟乐灵	大豆	4 周	0.45	[15]
		10 周	0.90	[15]
环丙氟乐灵	大豆	4 周	0.58	[15]
		10 周	0.70	[15]
氟乐灵	大豆	4 周	0.56	[15]
		10 周	0.59	[15]
扑草净	燕麦	3 周	0.53	[8]
噻啶隆	玉米茎	4 周	1.68	[16]
	玉米根	4 周	0.73	[16]
2,4,6-三氯苯酚	小麦	10 天	<0.1	[17]
甲基-对硫磷	燕麦	14 天	5.1	[14]

* 指植物在含有结合残留土壤中生长时间。

有 50% 果蝇死亡。由此, Lichtenstein 等认为结合残留不仅是不可萃取的, 而且它们的生物活性也是很低的。

Fuhremann 和 Lichtenstein 最近报告了 ^{14}C -环甲基对硫磷土壤结合残留的释放、生物利用率和蚯蚓吸收情况的研究^[14]。文中指出蚯蚓生活在事先萃取过的只含结合残留的土壤中, 2—6 周后, 蚯蚓吸收了大量的结合 ^{14}C 残留并在其体内呈结合状态。

近年来, 一些学者报告了植物对土壤结合残留的吸收情况。(见表 2)

表 2 数据表明结合农药残留可以从土壤中释放出来并且被植物吸收。植物吸收的百分率大部分在 1% 以下。

2. 植物体中结合农药残留

(1) 分布

植物吸收农药残留后, 经传导在植物组织中以三种可能的形式存在: 1) 游离可萃取的残留; 2) 与植物的天然成分结合成可萃取的结合物; 3) 结合到植物成分中成为不可萃取的, 即结合残留。

Wieneke(1976)^[18]研究了 ^{14}C -谷硫磷在豆科植物中结合残留的特性。观察到放射活性主要分布在植物的纤维素和木质素部分。

最近 Khan(1980)^[8]将燕麦种植在只含 ^{14}C -扑草净结合残留的土壤中, 测定燕麦根、茎中的结合残留, 得知在根中含的结合 ^{14}C 残留量较小(19.9%), 而在茎中含量较大(40.2%); 且结合残留主要以单-N-脱烷基化合物的形式存在。在根中木质素含 10.5% 的结合残留, 茎中木质素含 28.5% 的结合残留(以植物组织中总 ^{14}C -结合残留为 100%)。近年来, 许多研究结果指出, 苯胺、氯苯胺化合物的结

合残留主要存在于植物的木质素部分。Still (1981)^[19]研究了水培生长的水稻中3-氯苯胺和3,4-二氯苯胺的结合残留,发现40%以上的¹⁴C存在于根中可分离的木质素中。

Fudersbeg 和 Neish^[20](1968)提出:木质素在植物体中不仅是一种支持物而且也起着排泄系统的作用。植物将有毒的或不需要的外来化合物结合到不溶性的木质素中,使之贮存起来而达到排泄的目的。最近得出的某些结合农药残留主要存在于木质素中的实验结果支持了这一论点。

(2) 植物体中的结合残留对动物的生物利用率

从环境毒理学观点出发,人们最关心和感兴趣的是植物和食物中所含的结合农药残留对哺乳动物的生物利用率。近年来,有些研究者用萃取过的只含结合残留的植物材料喂养哺乳动物,对其排泄物进行监测。尿中所含的农药及其代谢物是经哺乳动物消化道吸收,通过血液循环进入动物的代谢系统的。因此,认为是已被生物利用的;而在粪便中排出的则没有被吸收和进入代谢系统的部分,因而是不能被生物利用的。

表3中数据说明上述几种植物体中的结合农药残留进入哺乳动物体内后,大部分可由粪便排出,只有少量是经尿排泄的。因此可以认为这些结合残留是不能被生物利用的。这一结论几乎为所有这方面的研究报告所证实。

三、结合农药残留的环境意义

土壤和植物体中结合农药残留的不可萃取性只是在考虑他们的生物利用率,即生物吸收利用结合农药残留的形式和数量时才有意义。这里重要的问题是要了解结合农药残留对活生物、特别是对动物和作为动物饲料的植物的生物利用率。从这个意义出发又可分为生物可利用的结合残留和生物不可利用的结合残留。

生物可利用的结合残留包括:(1)植物或土壤

栖息动物能够吸收的土壤结合残留;(2)动物食入后通过胃肠道可以吸收的植物体中的结合残留。

生物不可利用的结合残留包括:(1)植物或土壤栖息动物不能吸收的土壤结合残留。(2)动物食入后不被胃肠道吸收而从粪便中排泄的植物体中的结合残留。

在评价结合农药残留的环境意义时生物可利用的结合残留起着重要作用。

前面已经分别论述了土壤和植物体中结合农药残留的分布、释放及其生物利用率,从保护生态环境的观点出发,以下几点需要特别引起重视:

(1) 近几年各国对土壤结合农药残留的研究成果表明,氯代烃(如开蓬、狄氏剂、艾氏剂)在土壤中只形成少量的结合残留;而苯酚类、苯胺类及其衍生物具有较高的结合能力。氨基甲酸酯、均三嗪和有机磷类农药也能形成相当数量的结合残留,特别是分子结构中有胺基或代谢反应生成胺基的某些有机磷农药如:对硫磷、甲基-对硫磷、地虫硫磷、杀螟松、甲拌磷和伏杀磷同土壤结合的速率是比较高的^[21]。对这类农药结合残留的有关性质如生物可利用性、残效期、在土壤中的迁移、转化规律应进行深入研究。

(2) 土壤结合农药残留主要是农药及其降解产物与土壤腐殖质相结合,其中褐菌酸部分中的结合残留应予以特别重视。因为对植物、水中和土壤中动物区系,这部分结合残留是生物可利用的。

(3) 土壤微生物可以将土壤结合残留释放出来,并将其降解。这一过程有可能是增毒过程,也就是将生物活性低,植物利用率小的土壤结合残留释放出来,使之成为生物活性高,植物可吸收利用的游离农药或其中间产物,从而增加了土壤中有毒物质的浓度,这是一个值得注意和研究的课题。

(4) 目前的研究结果表明,农药在土壤和植物体中呈结合状态后对昆虫的毒性降低,植物对土壤中结合农药残留的利用率也是比较低的;同时用含

表3 哺乳动物对植物体中结合农药残留的生物利用率

农 药	动物种类	作为饲料的植物种类	经粪便排泄量 (占食用量%)	经尿中排泄量 (占食用量%)	参考文献
莠去津	羊	高粱	32.3(48h 内)	3.1(48h 内)	[21]
	鼠	高粱	83.5(48h 内)	2.1(48h 内)	[21]
苯胺灵	鼠	苜蓿	84.2(48h 内)	0.7(48h 内)	[22]
敌稗	鼠	水稻	89.0	11.5	[23]
呋喃丹	鼠	豆科	85.1(48h 后)	11.5(48h 后)	[24]
西维因	鼠	豆科	98.1(48h 后)	1.3(48h 后)	[24]

有结合农药残留的植物喂饲哺乳动物,其对哺乳动物在毒理学方面的影响也是很小的。根据目前这些有限的推断,只要在环境中没有积累到相当数量,似乎结合农药残留不会出现任何问题。

然而,结合农药残留本身是一个复杂的研究课题。对它的环境意义始终存在着争论,进行更广泛的协作研究,提供更充分地数据,将有助于对这一复杂问题作出公正的评价。

四、结合农药残留问题在我国将日益为人们所关注

关于农药残留的研究在我国已有 20 多年历史,但过去我们从事的大多是可萃取的农药残留研究,对于结合农药残留研究做的很少。其中一个重要原因是过去几十年中我们使用的多是持久性农药(BHC, DDT 等),这些农药在土壤中具有相对低的结合性和较高的可萃取性^[13,26,27]。近年来,持久性农药已被禁用,而有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类农药应用越来越广泛。这些非持久性农药在土壤中一般都有较强的结合能力(如表 1 所示)。我们目前在大量使用的对硫磷、甲基对硫磷、杀螟松、氟乐灵、敌稗等农药及其代谢物都能够迅速与土壤结合,因此,在土壤中有相当数量的结合残留。这些农药与土壤形成结合残留的过程和机制国外已有多篇报道。据此,我们在进行这些农药的残留研究时,对其结合残留的有关特性应给予足够的重视。

参 考 文 献

- [1] Khan, S. U. Residue Reviews, **84**, p. 1—25(1982).
- [2] Anonymous, *Fed. Reg.* **40**, 123(1975).
- [3] Golab, T. and M. E. Amundson, *Environ. Qual. Safety. Suppl.*, 111, p. 258 (1975).
- [4] Helling, C. S., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **29**, 366(1976).
- [5] Helling, C. S. and A. E. Krivonak, *J. Agr. Food Chem.*, **26**, 1156(1978a).
- [6] Harvey, Jr. J. and J. C. Y. Han, *J. Agr. Food Chem.*, **26**, 536(1978).
- [7] Murthy, N. B. K., et al., *J. Environ. Sci. Health B*, **4**, 1(1979).
- [8] Khan, S. U., *J. Agr. Food Chem.*, **28**, 1096(1980).
- [9] Christman, R. F. and R. A. Minear, *Organic Compounds in Aquatic Environment*, p. 119. New York, Marcel Dekker (1971).
- [10] Schnitzer, M. and S. U. Khan, *Humic Substances in the Environment*, New York, Marcel Dekker (1972).
- [11] Khan, S. U. and K. C. Ivarson, *J. Agr. Food Chem.*, **29**, 1301(1981).
- [12] Roberts, T. R. and M. E. Standen, *Pest. Sci.*, **12**, 285(1981).
- [13] Lichtenstein, J. Katan, and B. N. Anderegg, *J. Agr. Food Chem.*, **25**, 43(1977).
- [14] Fuhremann, T. W. and E. P. Lichtenstein, *J. Agr. Food Chem.*, **26**, 605(1978).
- [15] Helling, C. S. and A. E. Krivonak, *J. Agr. Food Chem.*, **26**, 1164(1978).
- [16] Führ, F. and W. Mittelstaedt, *J. Agr. Food Chem.*, **28**, 122(1980).
- [17] Fragiadakis, A., *Bilanz des Verhaltens Von ¹⁴C-markiertem 2, 4, 6-Trichlorphenol in Pflanzen und Boden*, Doctorol Fthesis, Technical University of Munich, 1980.
- [18] Wieneke, J., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **29**, 166(1975).
- [19] Still, G. G. et al., *J. Agr. Food Chem.*, **29**, 739 (1981).
- [20] Fundersberg, K. and A. C. Neish, *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, p. 129, New York, Springer-Verlag (1968).
- [21] Bakke, J. E. et al., *Chemosphere* **1**, 121(1972).
- [22] Paulson G. D. et al., *Pestic. Biochem. Physiol.*, **5**, 523(1975).
- [23] Sutherland, M. L., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **29**, 153(1976).
- [24] Marshall, T. C. and H. W. Dorough, *J. Agr. Food Chem.*, **25**, 1003(1977).
- [25] Klein, W. and I. Scleunert, *Agrochem: Fate Food Environ., Proc. Int. Symp.* 177—205 (1982).
- [26] Lichtenstein, E. P., *Residues Review*, **76**, 147(1980).
- [27] Fuhremann, T. W. et al., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **73**, 131(1978).

(上接第 96 页) 在工艺的第一步,脱水的原油在很高的燃料空气比(按重量 10 或 11 比 1)下,已有一部分被氧化。第一步燃烧过程的温度相对说是低的,其精确值因石油性质而异。实际上,燃烧过程中所有的硫黄都与氢发生反应生成硫化氢。

第一步燃烧排出的废气完全被转化为低热值气体,这种废气通过一个“净化器”,内装有对含有硫过氢的物质有很高化合力的廉价金属氧化物,如石灰、

氧化锌等进行净化。这些氧化物吸收硫化氢,产生一种主要由甲烷、氢和一氧化碳组成的“清洁”燃料,而这种燃料在第二步燃烧时,其产物是水和二氧化碳,而没有硫氧化物。在第二步燃烧中,火焰温度在 2700°F 以下(1500°C),在这种温度条件下生成氧化氮。空气中的氮是不会转变为污染物的。

周天民摘译自 *Mechanical Engineering*, (2), 54 (1984)。