

土壤中毒虫畏和倍硫磷复合污染物的降解规律

汪立刚^{1,2}, 蒋新², 毛应明³, 苏以荣¹, 吴金水¹

(1. 中国科学院亚热带农业生态研究所, 长沙 410125; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 3. 淮海工学院化工系, 连云港 222005)

摘要 : 采用土壤室内培养, 气相色谱仪测定的方法, 研究了毒虫畏和倍硫磷 2 种有机磷杀虫剂的复合污染物在红壤中的降解规律。结果表明: 在复合污染下, 倍硫磷的降解显著快于其在单一污染下的降解; 土壤水分饱和条件下, 倍硫磷的降解与对照差异不大, 而毒虫畏的降解量在加入农药后的前 21 d 比对照高 33.3% ~ 1250%; 在土壤干旱条件下, 倍硫磷的降解量比对照略有降低, 而毒虫畏的降解量在前期则比对照显著增加; 施用氮肥能促进复合污染物的降解; 在去除有机质的红壤矿物中, 倍硫磷的化学降解量比对照降低 22.4% ~ 30.8%, 而在加入农药后的前 21 d, 毒虫畏的化学降解量比对照增加 42.1% ~ 2370%, 随后又下降。因此, 复合与单一农药的污染物在土壤中的降解规律是不同的, 复合污染的有机磷农药在土壤中的降解是相互影响的。

关键词 : 毒虫畏; 倍硫磷; 复合污染; 降解规律; 红壤

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0159-05

Degradation Regulation of Fenthion and Chlorfenvinfos Combined Pollutants in Red Soil

WANG Li-gang^{1,2}, JIANG Xin², MAO Ying-ming³, SU Yi-rong¹, WU Jin-shui¹

(1. Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China; 2. Nanjing Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

Abstract: The degrading regulations of combined pollutants of chlorfenvinfos and fenthion in red soil were studied, in which soil incubation, gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection for analysis are utilized. The main conclusions drawn are as follows: under combined pollution condition, the degrading amount of fenthion was significantly higher than that of fenthion alone in soil; under saturated soil humidity, the degrading amount of fenthion was less changed, while that of chlorfenvinfos was increased by 33.3% ~ 1250%. Soil drought made degradation amount of fenthion decreased a little, while made chlorfenvinfos increased significantly prior to the 21st day after addition of pesticide; nitrogen fertilizer application stimulated both fenthion and chlorfenvinfos degraded; the chemical degrading amount of fenthion in soil with organic matter eliminated was decreased by 22.4% ~ 30.8%, while that of chlorfenvinfos was increased 42.1% ~ 2370% at the earlier stage, and was decreased 11% ~ 17.3% at the later stage. Therefore, there are differences of degrading regulation between single pesticide pollutant and combined pesticide pollutants in soil, and the degradation of organophosphorus pesticides in combined pollutants are influenced with each other.

Key words: chlorfenvinfos; fenthion; combined pollution; degradation; red soil

有机磷农药是当今农药中主要类别之一, 目前, 世界上有机磷农药商品已达上百种, 特别在杀虫剂方面, 有机磷类为三大支柱之一, 并长期以来稳居首位^[1]。有机磷农药也是我国目前使用量最大的一类杀虫剂, 占整个农药的 50% 左右^[2]。农药残留量的增加使病虫害的抗性迅速增加, 迫使农药的用量愈来愈大, 环境的污染也愈来愈严重^[3]。每年大量的农药使用后, 只有 0.1% 左右的农药到达目标害虫, 而 99.9% 的农药或附在作物与土壤上, 或飘散在大气中, 或通过降雨等经地表径流进入地表水和地下水, 污染着水体、土壤和农业生态系统^[4,5,15]。由于农药品种和用量的不断增加, 农药作为对环境

和食品的重要污染源之一, 越来越受到各国政府和公众的关注。以往对农药在农田土壤中的残留动态以及单一农药污染物在土壤降解的研究较多^[6~22]。农药在施用的过程中, 常常将 2 种或 2 种以上的含不同成分的农药制剂混配在一起施用, 称作农药的混用。合理的农药混用, 可以提高工效, 扩大使用范

收稿日期: 2004-10-17; 修订日期: 2004-11-20

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(40325001); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412503); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX3-SW-426)

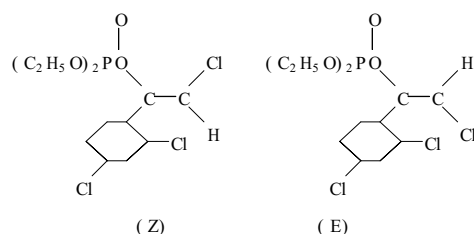
作者简介: 汪立刚(1969~), 博士, 副研究员, 主要从事土壤有机污染物分析及降解研究, Tel: 0731-4690611, E-mail: lgwang0827@yahoo.com.cn

围或者兼治几种有害生物,减少用药量,降低成本,提高药效,降低毒性,减缓抗性.而且在作物生长期,每次使用的农药也不尽相同.这也不可避免地造成土壤的复合农药污染,而对于土壤中农药复合污染物降解规律的研究尚鲜见报道.

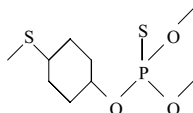
本文研究毒虫畏、倍硫磷 2 种有机磷农药的复合污染物在红壤中的降解规律.

1 材料和方法

毒虫畏,分子式 $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$,是一种土壤杀虫剂,用于土壤防治根蝇、根蛆和地老虎,还可以防治牛、羊体外寄生虫,以及用于公共卫生方面,防治蚊幼虫.毒虫畏 2 种异构体的分子结构式为:



倍硫磷,有机磷神经毒剂,抑制乙酰胆碱酯酶,使害虫中毒而死亡.对害虫有很强地触杀和胃毒作用,对某些害虫还有显著的内吸杀虫性能,对作物有一定渗透作用,为广谱性杀虫剂,可防治多种作物害虫,对螨类也有效.分子结构式为:



供试土壤为红壤,其基本理化性质 $pH 4.62$, $OM 13.5 g \cdot kg^{-1}$,粘粒 45% ,粉粒 34% ,沙粒 21% , $CEC 18.17 cmol \cdot kg^{-1}$.实验农药毒虫畏和倍硫磷采用德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 生产的色谱纯标样.

供试土样的处理方法:称取 $5g$ 风干土壤样品,置于 $50 mL$ 比色管中,加入一定量 ($0.7; 1.0; 1.3 mL$) 的蒸馏水,称量并记录比色管、土和加入水的总重量,然后用棉花塞塞住比色管口,在恒温培养箱中 $20^\circ C$ 下培养 $7d$.然后加入浓度均为 $10 \mu g/mL$ 的毒死蜱和倍硫磷混合溶液 $200 \mu L$,并根据实验目的的不同,在适当的步骤加入不同的物质,如 0.2% 的尿素 $1 mL$; $0.8g$ 铁粉; $7.5 mol/L NaBO_3$ $1 mL$,再在 $20^\circ C$ 下恒温培养,定期用注射器及重量法补充水分至原含量,测定加农药后 $7d, 14d, 21d, 28d$ 土壤中毒死蜱和倍硫磷的残留量.每处理做 3 次重复,同时以不加农药其余步骤均相同的空白处理做对照,确

定是否有其它污染.以在 $20^\circ C, 24\%$ 的含水量条件下,复合污染物的降解量为对照,倍硫磷单一污染物降解的研究方法与上述步骤相同.

土壤有机质的去除方法:将土壤样品置高脚烧杯中,加少量蒸馏水使样品湿润,然后再加 6% 的过氧化氢,并经常用玻璃棒搅拌.当有大量气泡产生时,滴加异戊醇消泡.过量的过氧化氢用加热法排除.

土壤灭菌方法:用高压灭菌锅灭菌 2 次(灭菌温度 $130^\circ C$,时间为 $50 min$),中间间隔 $1d$.

土壤中农药的提取、纯化:加内标(马拉硫磷 $10 ng/\mu L$) $100 \mu L$ 于 $5g$ 土的样品中,再加 $25 mL$ 石油醚/丙酮 ($2:1$),恒温 ($20^\circ C$) 水浴振荡 $2h$,转移至 $50 mL$ 离心管中离心 $10 min$ ($2000 r/min$),取上清液 $20 mL$ 到 $50 mL$ 梨型瓶中,旋转浓缩至 $0.5 mL$,样品过固相萃取柱,用 $10 mL$ 石油醚/丙酮 ($2:1$) 洗脱.洗脱液收集于 $25 mL$ 梨型瓶中,旋转浓缩至 $1.00 mL$,转移到 $1.00 mL$ 容量瓶中定容待测.

测量标准溶液的配制:加 $100 \mu L$ 马拉硫磷 ($10 \mu g/mL$) 于 $1 mL$ 容量瓶中,再加 $100 \mu L$ 农药 ($10 \mu g/mL$),定容至 $1 mL$,待测.

HP6890 气相色谱仪配氮磷检测器 (NPD), HP-5 MS 5% (Phenyl Methyl Siloxane) 毛细管柱,长 $30 m$,内径 $0.25 mm$,厚度 $0.25 \mu m$.载气为氮气,流速为 $22.4 mL/min$,燃气为氢气,流速为 $4 mL/min$,空气流速为 $60 mL/min$,柱前压为 $85.7 kPa$.升温程序为:起始温度 $60^\circ C$ 保持 $1 min$,然后以 $12^\circ C/min$ 上升到 $140^\circ C$,再以 $8^\circ C/min$ 上升到 $300^\circ C$,保持 $5 min$.进样口和检测器温度分别为 $250^\circ C$ 和 $320^\circ C$,进样体积为 $1 \mu L$.实验中所用旋转蒸发仪由上海生化仪器厂生产,真空泵由美国 Gast 公司生产,超声波水槽由中国恒高 T & D 公司生产, Sigma2-16 K 离心机由德国 Sigma 公司生产.

2 结果与讨论

2.1 红壤污染物在 $20^\circ C, 24\%$ 含水量下的降解量随时间的变化

倍硫磷在红壤中的降解量随时间变化符合指数方程(图 1),相关系数达到 0.9619 ,说明实测值与方程模拟值拟合较好.根据该方程计算出的半衰期为 $8d$.由图 2 可以看出,复合污染下,倍硫磷、毒虫畏降解量随时间变化曲线符合对数方程,相关系数分别为 $0.9461, 0.917$,说明红壤中,复合农药污染物的降解规律与单一农药污染物的降解规律是不同的.

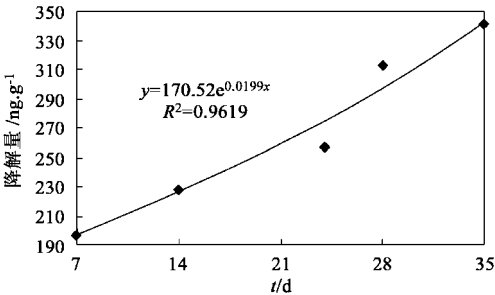


图 1 倍硫磷在红壤中的降解曲线

Fig.1 Degradation curve of alone fenthion in red soil

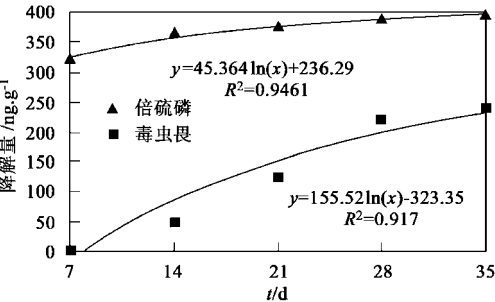


图 2 倍硫磷和毒虫畏在红壤中混合污染下的降解规律

Fig.2 Degradation curve of fenthion combined with chlorfenvinfos in red soil

2.2 倍硫磷在与毒虫畏复合污染下降解量的变化

由表 1 可知,在加入农药后的第 7、14、21、28、35d,倍硫磷在与毒虫畏复合污染下的降解量分别比其单一污染下的降解量高 61.4%、61%、46.9%、23.3%、14.9%。造成这一现象的原因可能是:当土壤中加入多量的农药复合污染物后,引起土壤微生物的快速适应或自身突变,对污染物适应后的微生物大量繁殖并快速降解污染物。微生物对不同污染

物的降解能力是不同的,某种污染物会被快速降解。这一现象也有人称为“共代谢作用”,即将多种污染物加入到土壤中后,某种污染物就会被某种专性微生物快速降解^[16]。

表 1 倍硫磷单一污染下的降解量与复合污染下的降解量比较/ ng·g⁻¹

Table 1 Degrading amount of alone fenthion and fenthion combined chlorfenvinfos/ ng·g⁻¹

时间	第 7d	第 14d	第 21d	第 28d	第 35d
单一污染	197±9.7	228±11.8	256±13.7	313±16.9	342±18.8
复合污染	318±14.6	367±19.6	376±19.6	386±21.2	393±20.7

2.3 在红壤含水量饱和下倍硫磷和毒虫畏复合污染的降解规律

由表 2 可知,红壤水分饱和(100%的田间持水量,即 30%土壤含水量)条件下,倍硫磷的降解量,在加入 2 种农药后的第 7、35d 分别比对照(24%土壤含水量)降低 1.8%、1.01%,而在第 14、21、28d 分别比对照增加 4.9%、3.72%、0.259%;而毒虫畏的降解量,在加入 2 种农药后的第 7、14、21d 时分别比对照高 1250%、167%、33.3%,差异非常大,在第 28、35d 时分别比对照降低 7.34%、4.11%。说明淹水能大大加速毒虫畏的降解,而对倍硫磷的降解影响不大。这与很多文献报道的含氯有机化合物在淹水条件下的降解加快相一致。水分饱和和下,倍硫磷的降解与对照差异不大,而毒虫畏的降解量在加入农药后的第 21d 以前,显著高于对照。这可能是因为,在厌氧环境中,厌氧微生物活动旺盛,土壤有机质被还原和分解,释放出被吸附、包闭的毒虫畏,使其降解的速度加快;同时由于水分介质的存在,一些化学物质活性增强,也加速了对毒虫畏的化学降解。

表 2 土壤水分饱和条件下倍硫磷和毒虫畏复合污染物的降解量/ ng·g⁻¹

Table 2 Degradation amount of fenthion and chlorfenvinfos combined pollution under saturated soil humidity condition/ ng·g⁻¹

农药	处理	第 7d	第 14d	第 21d	第 28d	第 35d
倍硫磷	CK	318±14.6	367±19.6	376±19.6	386±21.2	393±20.7
	土壤水分饱和	312±16.7	385±20.4	390±21.6	387±22.7	389±22.1
毒虫畏	CK	6±0.5	48±3.2	126±7.2	218±11.4	243±12.9
	土壤水分饱和	81±5.3	128±7.2	168±9.5	202±11.2	233±12.7

2.4 施用尿素对红壤中倍硫磷和毒虫畏复合污染物降解的影响

由表 3 数据可知,施用氮肥后,复合污染物中倍硫磷的降解量在加入农药后的第 7d 比对照增加 8.17%,以后则与对照差异很小;在加入农药后的第 7d、第 14d 毒虫畏的降解量比对照分别增加 250%、

10.4%,以后与对照的差异也很小。这说明施用氮肥,为土壤微生物提供了丰富的氮源,微生物活动旺盛,生物量增大,对倍硫磷和毒虫畏复合污染物的降解加快。但随着外加氮素的耗竭,微生物量又会逐渐回落,所以污染物的降解量也会逐渐回落到正常水平。

2.5 土壤干旱对红壤中倍硫磷和毒虫畏复合污染物降解的影响

由表 4 可知,在土壤干旱条件下(60 %的田间持水量,即 18 %的土壤含水量),加入农药后的第 7、14、21、28、35 d,复合污染物中倍硫磷的降解量分别比对照(24 %的土壤含水量)降低 7.55 %、5.72 %、3.72 %、3.37 %、1.53 %;在加入农药后的第 7、14、

21 d,复合污染物中的毒虫畏的降解量分别比对照增加 21 倍、238 %和 48.4 %。在土壤干旱的前期(加入农药后的第 21 d 以前)复合污染物中毒虫畏的降解量比对照显著增加,以后与对照逐渐接近。而在整个实验期内,复合污染物中倍硫磷的降解量一直低于对照,似乎可以说明毒虫畏在红壤中的生物降解主要是由好氧型微生物来完成的。

表 3 施用氮肥对红壤中倍硫磷和毒虫畏复合污染物降解量的影响/ ng·g⁻¹
Table 3 Influence of nitrogen fertilizer addition on degradation of fenthion and chlorfenvinfos combined pollutants/ ng·g⁻¹

农药	处理	第 7d	第 14d	第 21 d	第 28 d	第 35 d
倍硫磷	CK	318 ±14.6	367 ±19.6	376 ±19.6	386 ±21.2	393 ±20.7
	施用氮肥	344 ±18.3	373 ±19.7	381 ±20.1	389 ±20.6	398 ±18.5
毒虫畏	CK	6 ±0.5	48 ±3.2	126 ±7.2	218 ±11.4	243 ±12.9
	施用氮肥	21 ±2.4	53 ±3.8	128 ±7.5	221 ±12.4	249 ±13.5

表 4 红壤中倍硫磷和毒虫畏复合污染物在土壤干旱条件下的降解量/ ng·g⁻¹
Table 4 Degradation of combined pollutants under soil drought/ ng·g⁻¹

农药	处理	第 7d	第 14d	第 21 d	第 28 d	第 35 d
倍硫磷	CK	318 ±14.6	367 ±19.6	376 ±19.6	386 ±21.2	393 ±20.7
	干旱条件	294 ±15.8	346 ±18.5	362 ±19.2	373 ±19.8	387 ±20.6
毒虫畏	CK	6 ±0.5	48 ±3.2	126 ±7.2	218 ±11.4	243 ±12.9
	干旱条件	132 ±7.8	162 ±9.2	187 ±10.5	219 ±11.4	243 ±13.2

2.6 倍硫磷和毒虫畏复合污染物在去除有机质红壤中(矿物)的化学降解

由表 5 可知,在去除有机质红壤中,复合污染物中的倍硫磷降解量在加入农药后的第 7、14、21、28、35 d 时分别比对照降低 22.6 %、30.8 %、27.9 %、25.4 %、22.4 %;复合污染物中的毒虫畏降解量在加入农药后的第 7、14、21 d 时分别比对照增加 2370 %、252 %、42.1 %,而在加入农药后的第 28、35 d 时比对照降低 11 %、17.3 %。复合污染物中的倍硫磷在去除有机质红壤中的降解量比对照显著降低,

而复合污染物中的毒虫畏在去除有机质红壤中的降解量在第 21 d 以前比对照显著增加。造成毒虫畏在去除有机质红壤中降解量增加的原因,可能是土壤有机质对毒虫畏有较强的吸附、包闭或固定能力,从而制约了土壤矿物对其进行催化降解,而去除土壤有机质后,不存在毒虫畏被有机质的吸附、包闭或固定,因而更容易被土壤矿物催化降解;同时又因为在 24 %(对照土壤水分含量)的土壤水分含量下,微生物对毒虫畏的降解又很少,所以表现为毒虫畏在去除有机质红壤中降解量反而比对照要高。

表 5 倍硫磷和毒虫畏复合污染物在去除有机质的红壤矿物中的化学降解/ ng·g⁻¹
Table 5 Chemical degradation amount of combined pollutants in red soil with organic matter eliminated/ ng·g⁻¹

农药	处理	第 7d	第 14d	第 21 d	第 28 d	第 35 d
倍硫磷	CK	318 ±14.6	367 ±19.6	376 ±19.6	386 ±21.2	393 ±20.7
	去除有机质红壤	246 ±13.4	254 ±13.8	271 ±14.6	288 ±15.5	305 ±16.4
毒虫畏	CK	6 ±0.5	48 ±3.2	126 ±7.2	218 ±11.4	243 ±12.9
	去除有机质红壤	148 ±8.5	169 ±9.6	179 ±10.2	194 ±10.8	201 ±11.2

3 结论

红壤中倍硫磷在与毒虫畏复合污染下的降解量显著高于倍硫磷单一污染下的降解量;土壤水分条

件饱和和下,复合污染物中倍硫磷的降解量与对照差异不大,而毒虫畏的降解量显著增加;在土壤干旱条件下,复合污染物中倍硫磷的降解量比对照略有降低,而复合污染物中毒虫畏的降解量比对照显著增

加;说明在土壤水分、空气比例适宜的情况下,有利于复合污染物中倍硫磷的降解;而在土壤水分、空气比例改变的条件下,有利于复合污染物中毒虫畏的降解.施用氮肥能促进倍硫磷和毒虫畏复合污染物降解;在去除有机质红壤中(矿物),复合污染物中倍硫磷的化学降解量显著降低,而毒虫畏降解量在前期增加,后期又降低.由以上实验结果可知,有机磷农药复合污染物与单一污染物在土壤中的降解规律是不同的,复合污染的有机磷农药在土壤中的降解是相互影响的.

参考文献:

- [1] 张一宾,孙晶.国内外有机磷农药的概况及对我国有机磷农药发展的看法[J].农药,1999,38(7):1~3.
- [2] 米长虹,黄士忠,王继军.农药对农田土壤的污染及防治技术[J].农业环境与发展,2000,4:23~25.
- [3] 戈峰,曹东风,李典谟.我国化学农药使用的生态风险性及其减少对策[J].植保技术与推广,1997,12(2):35~37.
- [4] 郭明,唐素英,白红进.农用化学物资对土壤的污染状况与控制措施[J].新疆环境保护,1999,3:48~51.
- [5] 冯秀琼.农药残留分析技术进展概况[J].农药,1998,37(2):8~10.
- [6] 陈雁君,卢英华,徐冰,等.灭多威在油菜和土壤中残留与降解的动态研究[J].农药,1995,34(5):31~42.
- [7] 汪文娟,张春江,于建垒,等.甲基异柳磷在大豆田残留动态研究[J].农药,1990,29(4):29~30.
- [8] 俞康宁,黄欣.定虫隆在甘蓝及土壤中的残留动态研究[J].农药,1991,30(4):36~37.
- [9] 吴俐勤,朱亚光,许海忠,等.唑螨酯在柑桔和土壤中的残留研究[J].农药,1996,7:21~23.
- [10] 李治祥,黄士忠,凌联银,等.硫双威在棉花和土壤中的残留动态研究[J].农业环境保护,1997,16(5):200~203.
- [11] 明九雪,钱传范,申继忠.硫丹在苹果和土壤中的残留动态研究[J].中国农业大学学报,1998,3(3):95~100.
- [12] 宋国春,于建垒,赵德友,等.福美双在棉花和土壤中残留规律研究[J].山东农业科学,2000,4:32~33.
- [13] 黄士忠,李治祥,凌联银,等.丁硫克百威(Marshal)在苹果和土壤中的残留动态研究[J].农业环境保护,2000,19(2):88~92.
- [14] 高成仁,李莹,于峰.气相色谱法测定水稻中嘧啶氧磷的残留量及其在稻田水和土壤中的消解动态[J].农业环境保护,1994,13(5):238~240.
- [15] 陈怀满,郑春荣,周东美,等.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002.387~395.
- [16] Getenga Z M, Jondiko J I, Wandiga S O, Beck E. Dissipation behavior of malathion and dimethoate residues from the soil and their uptake by garden pea (*Pisum sativum*) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 64(3):359~367.
- [17] Kaur S I, Mathur R P, Tandon S N. Degradation of some organophosphorous pesticides under different field conditions[J]. Environmental Technology, 1998, 19(1):97~102.
- [18] Sharmila M, Ramanand K, Sethunathan N. Hydrolysis of Methyl Parathion in a flooded soil[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, 43:45~51.
- [19] Mara M, De Andrea, Kenneth A Lord, Richard H, *et al.* Degradation of Parathion by soil kept moist with and without repeated applications[J]. Environmental Pollution, 1982, 27:167~177.
- [20] Jean R, Fabrice G, Frans V S, *et al.* Metabolism of Chlorfenvinphos in Both soil and plant of Cauliflower and Brussels Sprouts Field Crops[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, 43:920~928.
- [21] Margaret F, Lord K A, Walker N. The Influence of Soil Treatments on the Bacterial Degradation of Diazinon and other Organophosphorus Insecticides [J]. Environmental Pollution, 1981, 24:93~104.
- [22] Debjani M, Bindu S, Bhuyan S, Sethuhathan N. Accelerated Degradation of Fenitrothion in Fenitrothion or 3-Methyl-4-Nitrophenol acclimatized soil suspensions [J]. Chemosphere, 1993, 27(8):1529~1538.