

丙硫克百威在几种土壤中的迁移和降解研究

薛南冬 杨仁斌

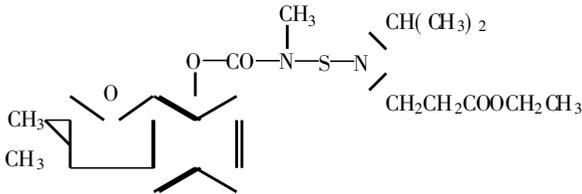
(湖南农业大学环境科学与工程系, 长沙 410128)

摘要 对丙硫克百威在湖南几种土壤中的迁移和降解进行了研究。结果表明: 丙硫克百威在土壤中被雨水淋溶迁移, 在 20 cm 耕作土层中, 丙硫克百威及其降解产物克百威要分布在 0~14 cm 范围内, 丙硫克百威的使用, 对地下水污染的可能性比较小。丙硫克百威在第四纪红土壤、河潮土、河潮泥中半衰期分别为 6.3d、7.3d、8.8d。在施药 30d 内, 丙硫克百威在土壤中降解很快, 化学降解作用要大于生物降解作用, 其中部分降解产物为克百威、3-羟基克百威, 其中 3-羟基克百威在丙硫克百威降解过程中产生甚微。克百威的继续降解随时间无明显的规律。

关键词 丙硫克百威, 土壤, 淋溶, 降解

中图分类号 X592

丙硫克百威 (Benfuracarb) 是日本大 株式会社开发的一种新型的高效、广谱性、内吸性杀虫剂。其可用在土壤, 叶面或作种子处理。丙硫克百威的商品名安克力 (Oncol), 化学名称为 N-[3,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并咪唑基氧羰基(甲基)氨基硫基]-N-异丙基-β-丙氨酸乙酯。其分子式为 $C_{20}H_{30}N_2O_5S$; 分子量为 410; 结构式为:



丙硫克百威水中溶解度为 8 mg L^{-1} (20°C), 易溶于丙酮、二氯甲烷、石油醚等有机溶剂。丙硫克百威是克百威 (Carbofuran, 化学名称为 3,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并咪唑基-甲基氨基甲酸酯) 的衍生物, 通过在克百威分子中引入硫原子而制成的, 是氨基甲酸酯类农药发展第三阶段产物^[1,2]。近十几年, 在国内外对丙硫克百威的研究较多, 主要有丙硫克百威的防治效果^[3~10]、环境毒理^[4,6,7,11~15] 和环境监测^[5,8] 等方面的研究, 而目前丙硫克百威在不同土壤条件下的迁移和降解研究尚少, 在我国拟开发利用丙硫克百威这种新型农药之际, 我们对丙硫克百威在几种土壤中的迁移和降解特性进行了研究。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 土壤样品 选择没有施用过丙硫克百威和克百威的地块采样, 采用梅花形布点法, 每种土壤设 5 个以上采样点, 用土柱法采集表层 (0~20 cm) 土, 经风干、除杂、研碎, 过 40 目筛。按文献 [16] 介绍方法测定土壤的基本理化性质 (表 1)。

1.1.2 供试农药 丙硫克百威 (Benfuracarb) 标准样品 (纯度 > 97%), 克百威 (Carbofuran) 标准样品 (纯度 > 99.7%), 3-羟基克百威 (3-hydroxycarbofuran) 标准样品 (纯度 > 99.8%), 20% 安克力乳剂, 由日本大 化学株式会社提供。

1.1.3 仪器和试剂 气相色谱仪 (SP-502 型, 鲁南化工仪器厂), 氮磷检测器 (NPD) 和 SSC-922 色谱数据处理机 (上海分析仪器厂), 索氏提取器、K-D 浓缩器 (上海玻璃仪器厂)、恒温培养箱、振荡器、旋

转蒸发器(北京医疗仪器厂)、玻璃层析柱: 20 cm(长) × 1.5 cm(内径)微量注射器(1μl), G₄ 砂芯漏斗、真空泵, 简易模拟降雨装置、塑料管 300 mm × 35 mm(内径)、电热恒温水浴箱、灭菌锅、超速离心机等。弗罗里硅土(Florisil)由日本和光株式会社生产(经 650℃ 烤 5h 活化, 冷却后加 5% 蒸馏水减活贮于干燥器中), 活性炭, OV-1 和 Chromosorb W AW DMCS、80~100 目(进口分装); 丙酮、石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、二氯甲烷均为分析纯, 经全玻璃蒸馏设备重蒸后, 浓缩 50 倍, 气相色谱仪测定无干扰峰; 乙腈(分析纯)、无水乙醇(分析纯)等。

表 1 土壤样品的基本性质

Table 1 Basic properties of experimental soil

土壤名称 Soil	采样地 Sampling sites	土样含水量 Water content (g kg ⁻¹)	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	粘粒含量 Clay content (%)	
						< 0.01mm	< 0.001mm
第四纪红 土红壤	长沙市郊	3.52	2.71	7.3	4.0	58.8	32.5
河潮土	长沙县	3.48	1.45	9.1	5.5	28.5	7.6
潮沙泥	湘阴县	1.75	4.0	17.26	5.5	35.4	14.4

1.2 方法

1.2.1 气相色谱测定条件 色谱柱: 3 mm(内径) × 2 m(长) 玻璃柱。担体: Chromosorb W AW DMCS, 80~100 目。固定液: 3% OV-1。检测温度, 色谱柱: 230℃(丙硫克百威), 180℃(克百威), 210℃(3-羟基克百威); 进样口(汽化室): 280℃; 检测器: 280℃。载气: N₂(≥99.99%) 0.2 MPa; 燃烧气: H₂ 0.017 MPa; 空气: 0.013 MPa。铂丝电流: 2.88A; 量程: 100; 衰减: 1/2。采用外标法定量。进样量: 1μl; 保留时间: 5'33"。保留时间: 丙硫克百威: 1'33"; 克百威: 1'50"; 3-羟基克百威: 2'28"。仪器最小检出量: 丙硫克百威: 6 × 10⁻¹¹ g; 克百威: 5 × 10⁻¹¹ g; 3-羟基克百威: 8 × 10⁻¹¹ g。最小检出浓度: 丙硫克百威 0.06~0.08 mg kg⁻¹; 克百威 0.05~0.06 mg kg⁻¹; 3-羟基克百威 0.08~0.1 mg kg⁻¹。

1.2.2 土壤添加丙硫克百威、克百威、3-羟基克百威回收率 称取土样 15.000 g 于 250 ml 带塞三角瓶中添加丙硫克百威、克百威、3-羟基克百威标准溶液 5 ml, 摇匀; 室温静置让其充分吸收 1h 时, 平衡后各加丙酮 80 ml, 振荡提取 0.5 h, (对于 3-羟基克百威: 在土壤样品加 0.25 mol L⁻¹ 盐酸 6 ml, 10 g 纤维素, 拌匀, 用滤纸包好, 放入索氏提取瓶中, 加 100 ml 丙酮浸泡过夜后, 水浴上提取 6h) 减压抽滤, 滤液倒入 250 ml 烧杯中, 残渣用 50 ml 丙酮洗涤抽滤两次, 滤液合并入烧杯中。K-D 浓缩器浓缩至 10 ml 左右, 将提取液转移入盛有 200 ml 的饱和氯化钠溶液的分液漏斗中, 用二氯甲烷 150 ml, 分 3 次(80, 40, 30) 萃取, 合并萃取液, 浓缩至近干。浓缩液定量转移至层析柱(下端先加少量脱脂棉, 再依次填入 2 cm 厚无水硫酸钠, 5 g 弗罗里硅土, 2 cm 厚无水硫酸钠)中, 用 90 ml 淋洗液(V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 9:1) 淋洗(测定丙硫克百威), 或用 70 ml 淋洗液(V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 7:3) 淋洗(测定克百威), 或用 60 ml 淋洗液(V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 3:2) 淋洗(测定 3-羟基克百威) 收集淋出液浓缩至近干, 用丙酮定容至 10 ml, 气相色谱仪测定。结果见表 2。回收率符合农药残留检测要求^[17]。

1.2.3 丙硫克百威在土壤中的迁移和降解试验 采用土柱法研究丙硫克百威在土壤中的迁移: 称 150 g 供试土壤连续均匀地填入塑料管中。将丙硫克百威溶于少量丙酮中, 均匀地施在土柱的表层, 用供水装置的调节阀控制水的流速, 模拟降雨淋溶, 使相当于约 200 mm 降雨量的地下抽取的饮用水(pH = 6.7) 在 24 h 内均匀地通过土柱。淋溶结束后, 将塑料管纵向剖开, 每隔 2 cm 为一段, 将每段土壤分别置于 250 ml 三角瓶中, 加入 50 ml 丙酮, 振荡 1 h 后, 减压抽滤, 滤液浓缩至约 30 ml, 加入 150 ml 蒸馏水, 6 g 氯化钠, 用 3 × 50 ml 二氯甲烷分三次萃取, 合并提取液并经无水硫酸钠干燥, 浓缩至约 5 ml, 在室温下挥发至近干, 加 2 ml 淋洗液(V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 9:1)。浓缩液转移至玻璃层析柱(下端先加少量脱脂棉, 再依次填入 2 cm 高无水硫酸钠, 5 g 弗罗里硅土, 再填入 2 cm 高无水硫酸钠敲紧)中, 用

90 ml淋洗液($V(\text{石油醚}): V(\text{乙酸乙酯}) = 9: 1$)淋洗, 收集淋出液(用于测定丙硫克百威), 用 70 ml淋洗液($V(\text{石油醚}): V(\text{乙酸乙酯}) = 7: 3$)淋洗, 收集淋出液(用于测定克百威), 将淋出液浓缩至近干, 用丙酮定容至 10 ml, 用气相色谱仪检测丙硫克百威和克百威含量。按以上方法, 取土样装好五根土柱后, 分别用移液管移取丙硫克百威标准溶液, 均匀地施在土柱表层, 以五种不同的模拟降雨量(50, 100, 150, 200, 250 mm)的地下抽取的饮用水($\text{pH} = 6.7$)淋溶。三种供试土壤作平行试验。

表 2 丙硫克百威、克百威、3- 羟基克百威在土壤中的回收率

Table 2 Recoveries of benfuracarb, carbofuran and 3- hydroxycarbofuran

土样 Soil	添加浓度 Conc. added (mg L^{-1})	丙硫克百威 Benfuracarb		克百威 Carbofuran		3- 羟基克百威 3- hydroxycarbofuran	
		回收率 Recoveries (%)	变异系数 CV (%)	回收率 Recoveries (%)	变异系数 CV (%)	回收率 Recoveries (%)	变异系数 CV (%)
第四纪 红土红壤	0.05	79.5 ± 7.0	8.7	101 ± 6.2	5.5	106 ± 9.1	8.6
	0.50	88.7 ± 5.2	5.9	96 ± 5.4	6.1	89 ± 5.5	6.1
河潮土	5.00	89.5 ± 6.2	6.9	94 ± 5.3	5.6	99 ± 5.3	5.4
	0.05	106.0 ± 7.2	6.8	97 ± 4.0	4.1	83 ± 6.8	8.2
潮沙泥	0.50	94.7 ± 6.4	6.5	105 ± 7.0	6.7	101 ± 6.8	6.7
	5.00	97.6 ± 3.2	3.3	102 ± 6.6	6.5	96 ± 6.0	5.8
	0.05	84.0 ± 6.2	7.5	93 ± 3.7	3.9	79 ± 7.5	9.5
	0.50	88.5 ± 6.1	6.8	105 ± 6.0	5.7	95 ± 5.1	5.3
	5.00	99.0 ± 7.2	7.2	98 ± 6.3	6.4	107 ± 6.8	6.4

丙硫克百威在土壤中的降解在试验室采用恒温培养, 定期取样测定的方法: 分别称取 1, 2, 3 号土壤样品 20 g 各 84 份, 加水湿润后在 28 °C 下静置预培养 3 d。每种土壤样品分二组(每组 42 份), 一组样品作灭菌处理: 在温度 121 °C、压力 10 kg 高压灭菌, 每天处理 5 h, 重复 3 d。两组样品同时加入丙硫克百威标准溶液。样品于 28 °C 下培养, 定期取样提取, 净化, 测定丙硫克百威残留量及其降解产物克百威和 3- 羟基克百威。

2 试验结果与讨论

2.1 丙硫克百威在土壤中的迁移研究

农药随水在土壤中垂直下渗的运动是农药和土壤颗粒之间吸附—解吸的一种综合行为。通过测定经淋溶后土壤不同层次中丙硫克百威含量来说明丙硫克百威在土壤中的迁移状况。淋溶试验结果表明: 在相同淋溶强度条件下, 丙硫克百威在不同土壤中被淋溶迁移的深度有较大差异, 在所试验的三种土壤中, 丙硫克百威在河潮土中被淋溶迁移深度最大, 潮砂泥次之, 第四纪红土红壤最小。结合土壤性质, 可以看出, 丙硫克百威在土壤中被淋溶迁移的强度与土壤粘粒含量有关, 也就是说, 质地较粘重的土壤, 丙硫克百威被淋溶迁移较难。降水强度为 8.33 mm h^{-1} , 淋溶时间为 24 h, 总降雨量为 200 mm 时, 在河潮土土柱 6~ 12 cm 深度内丙硫克百威含量最高(如图 1)。从图 3 可以看出, 在试验条件下, 降雨量为 50~ 250 mm 丙硫克百威及其降解产物克百威主要分布在土柱 0~ 14 cm 深度范围, 丙硫克百威和克百威在 14 cm 以下均未检出; 而且淋出液也未检出。说明降雨量影响丙硫克百威及其降解产物克百威在土柱中的分布, 随着降雨量的增大, 丙硫克百威及其降解产物克百威在土柱中有下移的趋势, 而且峰值下移, 模拟降雨淋溶试验中, 降水强度从 2.08 到 10.4 mm h^{-1} , 淋溶时间为 24 h, 即总降雨量为 50~ 250 mm 范围内, 淋出液均未检出丙硫克百威和克百威。可见, 在所试验的三种土壤上合理使用丙硫克百威, 对地下水产生污染的可能性比较小。同时, 若在地下水水位较高的地块或降雨量较大的地区, 或者在质地较轻的土壤中使用丙硫克百威, 应该注意防止可能对地下水产生污染。

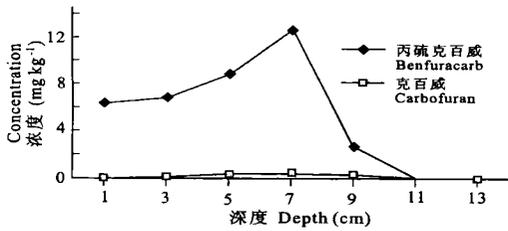


图1 丙硫克百威、克百威在河潮土中的垂直分布
Fig. 1 The vertical distribution of benfuracarb and its metabolic product in soil column of Hechaotu

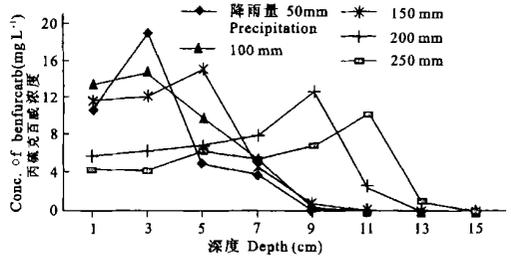


图2 不同模拟降雨量时丙硫克百威在河潮土柱中垂直分布
Fig. 2 The vertical distribution of benfuracarb in soil column of Hechaotu under different precipitations

2.2 丙硫克百威在土壤降解

农药在土壤中降解速率的快慢,影响农药在环境中的持久性、有效性与危害性。农药在土壤中的降解作用包括生物降解、化学降解和地表光降解。实际上,农药在土壤中降解过程中是两种或多种作用相伴或相继进行的。其中最主要的降解方式有氧化作用、还原作用、水解作用和环裂解作用四种。区分生物降解和化学降解的方法是将土壤先经灭菌处理和不灭菌处理后进行农药降解的比较试验^[18]。我们对三种土壤分别经灭菌处理和不灭菌处理后进行农药降解的比较试验,并作降解曲线如图3。

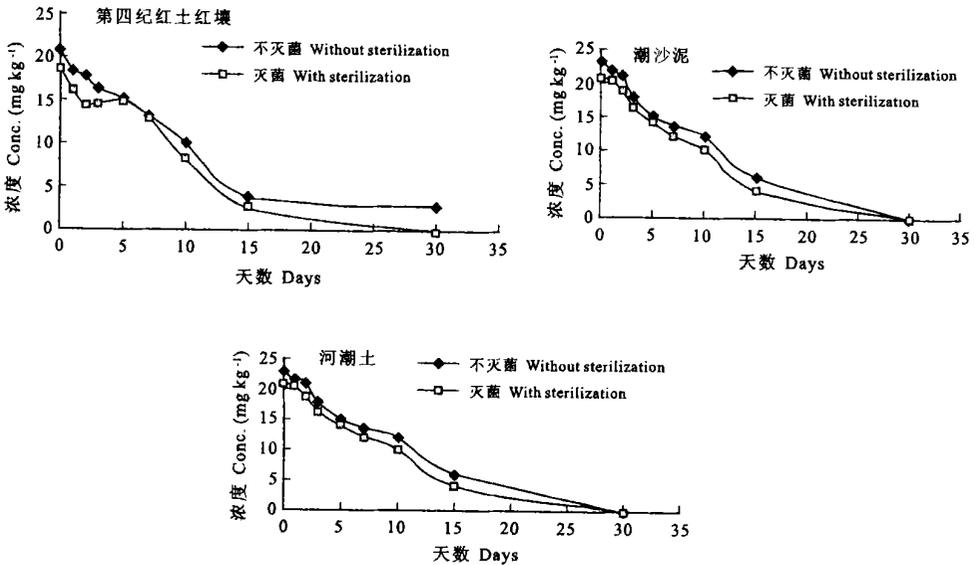


图3 丙硫克百威在三种土壤中的降解曲线
Fig. 3 Degradation curve of benfuracarb in three soils

农药的降解速率通常用降解半衰期($T_{1/2}$)表示,农药在土壤中的降解规律,符合化学一级动力学反应^[17],可用下列公式计算: $R = C_0 \exp(-kt)$, $T_{1/2} = \ln 2 / k$ 。其中, R 为 t 时土壤中的残留农药(mg kg^{-1}), C_0 为农药加入后土壤中的起始浓度(mg kg^{-1}), t 为培养时间(d), k 为农药的降解速率常数(d^{-1}), $T_{1/2}$ 为农药的降解半衰期(d)。由上式可得, $\ln R = -kt + \ln C_0$, 根据试验数据进行回归分析求 k 和半衰期如表3。降解曲线(图3)以及回归分析(表3)表明,先经灭菌处理的降解速率比不灭菌处理的降解速率小,可以认为丙硫克百威农药在土壤中的降解过程中,虽然同时存在化学降解和生物降解。根据求得的降解

速率常数 k 值, k 值的相对变化率 $\Delta k\%$ 和半衰期, 可以看出丙硫克百威在土壤中的降解过程中, 虽然同时存在化学降解和生物降解, 但生物作用不起主导作用。

表 3 回归方程和半衰期
Table 3 Linear relation and half-life

土壤 Soils	回归方程 Linear equation	r	$k(d^{-1})$	$\Delta k\%$	$T_{1/2}(d)$
第四纪红土红壤	$Y = 3.263 - 0.1018X^{(1)}$	-0.944 3	0.101 8	7.35	6.8
	$Y = 3.019 - 0.1099X$	-0.903 2	0.109 9		6.3
河潮土	$Y = 3.219 - 0.07146X^{(1)}$	-0.951 8	0.071 46	24.5	9.7
	$Y = 3.095 - 0.09530X$	-0.897 4	0.095 30		7.3
潮沙泥	$Y = 3.041 - 0.0666X^{(1)}$	-0.941 9	0.066 60	14.8	10.4
	$Y = 4.490 - 0.07878X$	-0.989 9	0.078 78		8.8

1) 表示灭菌处理

Val E. Clay^[6,7]曾用¹⁴C标记对丙硫克百威的类似物丁硫克百威和MSC的代谢机制进行了研究, 认为施药后的30d内, 代谢是化学反应, 与土壤中微生物关系不大, 丁硫克百威和MSC的N-S键很快断裂转化成克百威, 而以后是克百威的水解、氧化、环断裂等, 这时不仅是化学降解, 还有生物降解。我们从测定的结果来看, 在施药30d内, 丙硫克百威消解很快, 应是物理化学消解, 而且已检测到克百威, 但其含量不随时间呈规律性变化。说明丙硫克百威部分降解为克百威, 而且克百威的降解是不规则的。Val E. Clay认为消解不规则主要原因是克百威可以从丙硫克百威的降解得到补充。此外, 一是克百威基础浓度低, 消解比例小; 二是克百威结构中不存在易被化学降解的N-S键, 化学稳定性较高; 三是克百威降解中生物作用相对重要^[6], 这比丙硫克百威单纯物理-化学消解要慢。在降解实验中, 7d后还可检测到微量3-羟基克百威。可能是由于在它的母体丙硫克百威消解过程中, 首先降解生成克百威等产物^[2,4,7], 而克百威的降解速度比母体慢^[6], 从而使得3-羟基克百威的生成滞后而且产生很少。

3 结论

根据试验研究结果得出以下结论:

1. 丙硫克百威在土壤中能淋溶迁移, 在20cm耕作土层中, 主要分布在0~14cm范围内。而且丙硫克百威在土壤中被淋溶迁移的深度以及在土壤中的垂直分布受降雨量大小和土壤质地影响。因此合理施用丙硫克百威农药, 一般不会对地下水产生污染, 但是, 若在地下水位较高的地块或降雨量较大的地区, 或者在质地较轻的土壤中使用丙硫克百威, 应该注意防止可能下水产生污染。

2. 丙硫克百威在土壤中的降解过程中, 化学降解作用起主导作用。在施药30d内, 丙硫克百威降解很快, 其中部分降解为克百威, 克百威的进一步降解是不规则的。3-羟基克百威为丙硫克百威的第二代谢物, 残留含量甚微。丙硫克百威在长沙第四纪红土红壤、长沙河潮土、湘阴河潮泥中半衰期分别为6.3d、7.3d、8.8d。合理施用丙硫克百威农药, 应该注意丙硫克百威在土壤中的降解特点。

参考文献

1. 杨仁斌, 龚道新, 郭正元, 等. 棉田中丙硫克百威及其代谢物残留量的气相色谱分析. 湖南农业大学学报, 2000, 26(2): 70~73
2. 薛南冬. 丙硫克百威生物活性及环境毒理研究进展. 湖南农业大学学报, 2000, 26(3): 236~240
3. 肖光普. 丙硫克百威对金钟虫的防治试验. 农药译丛, 1982, 4(6): 42~45
4. 薛南冬, 杨仁斌. 丙硫克百威在几种土壤中的吸附. 土壤与环境, 2001, 10(4): 263~266
5. Tanaka A K, Umetsu N, Fukuto T R. Metabolism of benfuracarb in young cotton, bean and corn plants. Agric. Food Chem., 1985, 33(6): 1049~1055
6. Val E Clay, Mohamed A H, Fahmy, et al. Degradation of 2, 3-Dihydro-6-dimethyl-7-benzofuranyl (Di-n-butylaminosulfonyl)

- methylcarbamate in cosad sandy loam. *Agric. Food Chem.*, 1980, 28(2): 1 122~ 1 129
7. Val E Clay, James P, Matin, *et al.* Degradation of 2, 3-Dihydro-2, 2-Dimethyl-7-benzofuranyl (Morpholinofenyl)methylcarbamate in cosad sandy loam. *Agric. Food Chem.*, 1980, 28(2): 1 129~ 1 131
 8. Nishiuchi, Yasuhiro. Toxicity of pesticide latest registered to some freshwater organisms. *Suisan Zoshoku*, 1992, 40(1): 115~ 120
 9. Deleu R, Copin A. Study of pesticide persistence under controled conditions. *Toegepaste Biolwet*, 1995, 60(6): 521~ 527
 10. Norio Usui, Makio Osaki, Norio Aoki, *et al.* Insecticidal properties of benfuracarb against the brown rice plant hopper. *Appl. Entomol.*, 1994, 29(3): 369~ 373
 11. Black A L, Chiu Y C, Fukuto T R, *et al.* Pesticide biochemical physiology. *Agric. Food Chem.*, 1973, 27(3): 435~ 437
 12. Thomas R, Nelsen, Ronald F Cook. Detemination of carbofuran and 3-Hydroxycarbofuran residues in plant tissue by nitrogen selective gas chromatography. *Agric. Food Chem.*, 1980, 28(1): 98~ 102
 13. Shokushin, Eiseigaku, Zasshi. Effect of a component form foods on the detemination of benfuracarb and carbofuran by gas chromatography. *Toxicol. Sci.*, 1995, 36(4): 506~ 515
 14. Shahamat U. Khan. *Pesticides in the Soil Environment*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980
 15. Umetsu N, Nishioka T, Fukuto T R. Acid catalyzed Alteration of 2, 3-Dihydro-2, 2-dimethyl-7-benzofuranyl (Di-*n*-butylaminosulfonyl)methylcarbamate vir nitrogen-sulfur bond cleavage formation of polysulfide derivatives. *Agric. Food Chem.*, 1981, 29(4): 711~ 715
 16. 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983
 17. 樊德方主编. 农药残留分析与检测. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
 18. 韩熹莱主编. 中国农业百科全书(农药卷). 北京: 农业出版社, 1993

STUDIES ON THE TRANSLOCATION AND DEGRADATION OF BENFURACARB IN DIFFERENT SOILS

Xue Nan-dong Yang Ren-bin

(*Department of Environmental Sciences and Engineering, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China*)

Summary

The translocation and degradation of benfuracarb in different soils were studied. The leaching of benfuracarb in soils was described. The vertical distribution of benfuracarb and carbofuran, a metabolic product of benfuracarb, ranged from 0 to 14 cm in soil column. The benfuracarb and carbofuran in the soil column that was lower than 14 cm. Benfuracarb and carbofuran move to lower in soil column with more precipitations. Results indicated that there was little possibility of contaminating the underground water. Results showed that the half life of benfuracarb was 6.3~ 8.8 d in three different soils. There were some differences with different soils. Degradation of benfuracarb was not much more slowly under sterilization condition than that under normal condition. When soils were treated with sterilization, the half life of benfuracarb is 6.8~ 10.4 d in three soils. The result suggested that chemodegradation had a greater effect than biodegradation. Within 30 d, benfuracarb was degraded fast and produced carbofuran and 3-hydroxycarbofuran. Carbofuran are subsequently degraded irregularly. 3-hydroxycarbofuran produced in the process was little. The method based on gas chromatography and NP detector was applied in this study.

Key words Benfuracarb, Soil, Leaching, Degradation