

涕灭威农药的残留、毒性及其对生态环境的影响

朱忠林 蔡道基

(国家环境保护局南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要 本文描述了涕灭威农药在土壤、水体和生物中的残留、降解和归趋以及对生物的毒性。涕灭威是一种剧毒农药, 在环境中虽能很快降解成亚砒, 并能进一步降解成毒性更低的化合物, 但它仍有可能造成对地下水的污染和对生物与人体的潜在危害。

关键词 农药残留 农药毒性 生态环境 影响

涕灭威是一种高效、剧毒、广谱、内吸性的杀虫、杀螨、杀线虫剂。自1962年美国联合碳化物公司(Union Carbide Corporation)开发出该产品以来, 已被广泛用于棉花、花生、玉米等多种作物以防治螨类、蚜虫以及线虫等多种害虫。目前全世界有七十多个国家与地区登记使用。我国于1986、1987年在花生、棉花与烟草上登记使用。

涕灭威属氨基甲酸酯类农药, 它及其两个主要代谢生物涕灭威亚砒和涕灭威砒都具有很高的水溶性和毒性, 25℃时其水溶解度分别为0.6%、33%、0.8%, 对大鼠的口服急性LD₅₀分别为0.9、0.9和24.0mg/kg(Union Carbide Corporation, 1975)。有关涕灭威在环境中的残留、降解和移动以及其对生物的毒性和对生态环境的影响, 国外已有不少报导(Baron et al, 1988; Hansen et al, 1983; Jones et al, 1987; Moye et al, 1988; Jones 1976; Lightfoot et al, 1987; Toson et al, 1984; Union Carbide Corporation, 1975)。但国内尚不多见(蔡道基等, 1990; 马瑞霞等, 1986; 莫汉宏等, 1986; 施国涵等, 1987)。本文综述国内外的研究动态, 为指导我国涕灭威的安全合理使用提供科学依据。

1 涕灭威在土壤和水体中的残留与降解

1.1 涕灭威在土壤中的残留、降解和归趋

涕灭威一般是制成15%或10%的颗粒剂拌施于土壤中。使用量因作物而异, 同种作物, 因防治对象不同, 用量也不一样。一般在0.35—11.25kg AI/ha之间; 在土壤中涕灭威能很快代谢与降解, 其代

谢降解途径见图1。

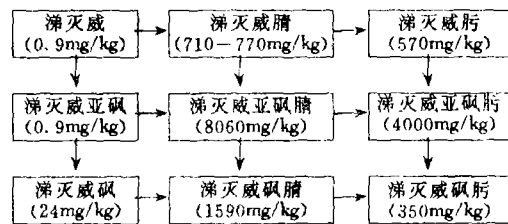


图1 涕灭威在土壤与动植物中的代谢降解途径
(括号值是对大鼠的急性经口LD₅₀)

当涕灭威施入土壤后, 在化学与微生物的作用下, 能很快氧化生成仍具生物活性的涕灭威亚砒和涕灭威砒。亚砒和砒进一步降解成亚砒膈和砒膈、亚砒膈膈和砒膈膈后毒性降低。许多研究表明(蔡道基等, 1990; 施国涵等, 1987; Bromilow et al, 1980; Jones et al, 1987), 涕灭威母体在土壤中的降解半衰期为<1—18d, 涕灭威亚砒和涕灭威砒分别为19—68d和6—70d。通常情况下, 涕灭威母体的降解半衰期小于7d, 施药后21d无检出, 总涕灭威(指涕灭威、涕灭威亚砒和涕灭威砒, 下同)在土壤中的降解半衰期为7—56d, 施药120d后基本无检出。

涕灭威在土壤中, 一方面在不断地降解, 另一方面它将随着降水或灌溉水不断向下淋溶(蔡道基等, 1990; 马瑞霞等, 1986; Jones et al, 1987; Toson et al, 1984)。目前世界许多地区已发现其被淋溶而进

1992-06-10 收稿

入地下水(Hallberg,1989;Holden,1986;Leistra et al,1989;Moye et al,1988;Zaki et al,1982)。

1.2 涕灭威在水体中的残留与降解

水解是涕灭威在环境中降解与解毒的重要途径之一,Lightfoot(1987)和莫汉宏等(1986)分别测定了在不同温度和不同 pH 条件下涕灭威及代谢产物在水中的降解速率(表 1)。从表中可以看出,涕灭威及其代谢产物在水中的降解速率与温度和 pH 密切相关,温度越高,降解速度越快,其平均温度效应系

表 1 涕灭威及其代谢产物的降解半衰期

pH	单位: d							
	涕灭威		涕灭威亚砷		涕灭威砷			
	15℃	35℃	23℃	14℃	35℃	23℃	14℃	
6.0	2100	111	2477	>4000	65	821	3226	
7.0	1557	20	186	797	8.2	83	328	
8.0	323	2.0	25	131	1.0	9.6	47	

数(即温度增加 10℃,水解速率增加的倍数)均约等于 7;它们在偏酸性条件下相当稳定,而在碱性条件下容易分解,水解速率随碱性的增加而加快。由于涕灭威及其亚砷在中性和偏酸性的水中稳定,其降解半衰期可长达 0.9—4.3 年。因此,涕灭威一旦进入地下水中便容易积累,造成对地下水的污染。

1.3 涕灭威在植物上的残留和降解

涕灭威是一种内吸性强的杀虫剂,施药后随着作物根系对水份的吸收而进入作物体中。从表 2 可以看出,作物中总残留量,施药后随时间逐渐增加,一定时期达到最大值,然后逐渐减少。这是因为涕灭威以颗粒剂施入土壤中,在土壤水份作用下逐渐释放出来被作物吸收。在作物体内,涕灭威在生物酶的作用下很快氧化生成亚砷和砷,亚砷和砷再降解成毒性很低的其它产物(见图 1)。

表 2 不同收获时期作物中总涕灭威残留

作物名称	最大使用量 (kg AI/ha)	施药后 天效(d)	总涕灭威残留 (mg/kg)	最高允许残留量 (MRL,mg/kg)
香蕉	4.0*	14	0.02	0.5
		56	0.14	
		81	0.28	
		112	0.05	
洋葱	2	120	0.12	0.05
		157	0.02(叶/秆)	
高粱	2	57	0.01(谷粒)	0.2
		69	0.18	
橙子	22.4	35	0.10	0.3
		69	0.43	
柑桔	22.4	85	0.04	0.3
		69	11.9	
甘蔗	5.5	18	4.3	0.02
		32		

* 单位为 g/颗

2 涕灭威对生物的毒性

涕灭威毒性很大,从表 3 可以看出,其毒性约为呋喃丹的 10 倍,西维因的 52—71 倍。人体一旦中毒将出现头疼恶心,腹泻呕吐,腹部痉挛等症状,严重的将导致失去知觉和死亡。其原因是生物胆碱脂酶受到抑制,副交感神经系统受到刺激。患者应肌肉注射硫酸阿托品等解毒药解毒,解毒过程维持 12h。对涕灭威进行三致试验,结果未引起致突变、致癌和致畸与对繁殖的影响。

表 3 一些杀虫剂对大鼠的急性经口毒性

单位:mg/kg

农药名称	LD ₅₀	农药名称	LD ₅₀
涕灭威	0.9	亚胺硫磷	230
涕灭威亚砷	0.9	甲基对硫磷	14
涕灭威砷	24.0	乙基对硫磷	13
呋喃丹	8~14	乐果	500~600
西维因	47~64	敌百虫	630
溴氰菊酯	70~140	氟氰菊酯	81

3 涕灭威对生态环境的影响

3.1 涕灭威对地下水的污染

涕灭威水溶性大,在土壤中很容易随降水或灌溉水向下移动而进入浅层地下水中造成污染。业已在许多地区的地下水中发现残留的涕灭威(表4)。农药在土壤中的淋溶与施药地区的环境条件有着密切的关系,必须根据各地的土壤和气候特征,对有潜在危害的地区采取限制使用的措施。我国已禁止涕灭威在下列地区使用:

表4 欧美地区地下水中涕灭威残留检验测率和最大检测浓度

地区	检测井数	检测率(%)	最大检测浓度($\mu\text{g}/\text{l}$)
加利福尼亚	106	16.0	47
纽约	18000	22.2	515
威斯康星	2293	15.3	111
佛罗里达	—	—	600
俄勒冈	216	1.9	10
马萨诸塞	341	40	44.2
明尼苏达	725	0.3	30.6
荷兰	4	100	130

• 地下水埋深不足 1.0m 的地区;

• 地下水埋深不足 1.5m,且月降水量(施药后三个月的月平均降水量,下同)大于 150mm 的砂土地区;

• 地下水埋深不足 1.5m 且月降水量大于 200mm 的砂壤土地区;

• 地下水埋深不足 3.0m,且月降水量大于 200mm 的砂土地区。

3.2 涕灭威对环境生物的影响

许多研究结果表明,土壤中涕灭威在高浓度(500mg/kg)时一定程度上会抑制微生物的硝化作用和种子的生长。室内试验研究表明,涕灭威对蚯蚓具有较高的毒性,能明显减少蚯蚓胆碱酯酶的数量,而在田间条件下,死亡的蚯蚓与对照没有显著差异(Baron,1988)。

涕灭威对鲮鱼和金鱼的急性毒性 LC_{50} 分别为 0.5 和 8.3mg/kg,属高毒农药。但因其是以颗粒剂的形式施入土壤中,随降水径流进入地表水体中的量极少。室内试验表明,鱼对总的涕灭威的生物富集系数很小,且一旦脱离接触,鱼体内的浓度很快降

低,因此虽然它对水生生物具有较高的毒性,实际使用时通常对水生生物没有什么影响(Union Carbide Corporation,1975)。

3.3 涕灭威对哺乳动物和人的影响

涕灭威对鸡和野鸭的急性经口 LD_{50} 分别为 9 和 3.4mg/kg,对哺乳动物和人也具有极高的毒性,如果中毒,其体内的乙酰胆碱酯酶将很快受到抑制,并伴有前文所述中毒症状。所有这些症状的出现与消失过程很快,其严重程度取决于接触方式与水平,一般如不引起窒息死亡,不使用解毒剂也会很快恢复。人类有可能通过直接接触(如生产工人和施药农民)或食用含残留涕灭威的食物而发生中毒事故。美国加利福尼亚州就曾发现施药中毒死亡事故,1985 年夏季发生的西瓜事件估计使 250 人中毒。世界粮农组织和世界卫生组织制定了作物的最大残留量标准(表 2),并规定人的日允许摄入量(ADI)为 0.005mg/kg·d;美国对地下水水质规定为 7—10 $\mu\text{g}/\text{l}$,ADI 为 0.001mg/kg·d(Baron,1988)。

4 结论

• 涕灭威在土壤以及动植物体中能很快降解成涕灭威亚砷和砷,亚砷和砷则继续缓慢降解成毒性很低的膈和胂。在土壤中涕灭威能随降水和灌溉水向下淋溶,其在土壤中的淋溶深度以及其是否进入地下水中,取决于施药地区的环境条件以及当地的地下水埋深等。

• 涕灭威在水体中的降解速率同介质的温度和 pH 密切相关。温度越高,降解越快,其平均温度效应系数均约等于 7;介质的 pH 越高,其降解速率越快,在偏酸性条件下,其降解半衰期可长达数年之久。

• 涕灭威的毒性极高,内吸性强,在作物体中有一定的残留。通过摄食污染食物和水体而对陆生生物、哺乳动物和人具有潜在的危害性。

• 为防止涕灭威对地下水的污染和对陆生生物和哺乳动物与人的影响,应限制其使用地区,制定水质和作物的残留限量标准。

参考文献

- 蔡道基等.应用计算机评价铁灭克农药对地下水污染的影响.环境科学学报,1990,10(4):482—487
 马瑞霞、云兆青.涕灭威淋溶动态的研究.环境化学,1986,5(3):37—41
 莫汉宏、安凤春.涕灭威及其有害代谢产物水解的研究.环

- 境化学, 1986, 5(2): 28-38
- 施国涵等. 农药涕灭威在土壤中残留动态和降解的研究. 中国环境科学, 1987, 7(1): 38-43
- Baron R L, Merriam T L. Toxicology of Aldicarb. Rev. Environ Contam Toxicol, 1988, 105: 1-70
- Bromilow R H, Leistra M. Measured and Simulated Behaviour of Aldicarb and its Oxidation Products in Fallow Soils. Pestic Sci, 1980, 11: 389-395
- Hallberg G R. Pesticide Pollution of Groundwater in the Humid United States. Agriculture, Ecosystems and Environment, 1989, 26(4): 299-367
- Hansen J L, Spiegel M H. Hydrolysis Studies of Aldicarb, Aldicarb Sulfoxide and Aldicarb Sulfone. Environ Toxicol Chem, 1983, 2: 147-153
- Holden F W. Pesticides and Groundwater Quality—Issues and Problems in four States. Washington, D. C., National Academy Press, 1986, 14-112
- Jones A S. Metabolism of Aldicarb by Five Soil Fungi. J Agric Food Chem, 1976, 24: 115-117
- Jones R L et al. Movement and Degradation of Aldicarb Residues in the Saturated Zone under Citrus Groves on the Florida Ridge. J Contam Hydrol, 1987, 1(3): 265-285
- Leistra M, Boesten JJTJ. Pesticide Contamination of Groundwater in Western Europe. Agriculture, Ecosystems and Environment, 1989, 26(4): 369-389
- Lightfoot E N et al. Laboratory Studies on Mechanisms for the Degradation of Aldicarb, Aldicarb Sulfoxide and Aldicarb Sulfone. Environ Toxicol Chem, 1987, 6: 377-394
- Moye H A, Miles C J. Aldicarb Contamination of Groundwater. Rev Environ Contam Toxicol, 1988, 105: 99-146
- Toson M A, Wendell W K and Wray W. Movement of Aldicarb in different Soil Types. Bull Environ Contam Toxicol, 1984, 23: 377-382

(上接第 24 页) (即收获量)用以满足村民生活的需要,又能保证整个山地生态系统的发育不受到较大的影响.应采用怎样的管理方式.由于山地生态系统内净生长率在 50 年内一直维持在 400kg/ha. a 左右,即欲维持系统的平衡,每年从该系统获取的最大生物量(ODM)不能超过此值.从目前状况来看,该系统并未处于成熟状态.因此,为使该系统持续发

展,每年获取的生物量(ODM)略少于 400kg/ha. a (以上均指干物质)是比较合适的。

主要参考文献

- 王松霖. 农业生态经济导论. 杭州:浙江人民出版社, 1987
- Hartmut B. Ecological systems analysis. Germany, Gesamthochschulbibliothek, 1986

Influence of Herbicides on Plant Physiology: Photosynthesis and Fertilizer Absorption Ability. *Shan Zhengjun and Cai Daoji* (Nanjing Institute of Environmental Sciences, NEPA) and *Chen Zhuyi* (Nanjing Agricultural University); *Rural Eco-Environment*, No. 2, 1993, pp. 47–49.

Abstract The effect of three herbicides on plant physiology is investigated using ^{32}P , ^{14}C isotope methods. The results show that, in early time after herbicides application, all of the three herbicides affect cotton absorbing ^{32}P . Sethoxydim inhibites ^{32}P absorption, fluzifop-butyl stimulates ^{32}P absorption, and quizalofop-ethyl has almost no effect on ^{32}P absorption. The influence on soybean is less than that on cotton. Three herbicides are all photosynthetic inhibitors, the sequence of their effects is: fluzifop-butyl > sethoxydim > quizalofop-ethyl. One week after herbicides application, the photosynthesis ability of soybean and cotton are gradually restored, sethoxydim and fluzifop-butyl can simulate the ^{32}P absorption ability of cotton and soybean, however, quizalofop-ethyl has little effect on ^{32}P absorption ability.

Key words, pesticide, photosynthesis, ^{32}P absorption.

Residue, Toxicology of Aldicarb and Its Effects on Ecosystem. *Zhu Zhonglin and Cai Daoji* (Nanjing Research Institute of Environmental Sciences, NEPA, Nanjing, 210042); *Rural Eco-Environment*, No. 2, 1993, pp. 50–53.

Abstract Aldicarb is a high toxicity pesticide. Although it can degradate rapidly in environment to form Aldicarb sulfoxide and sulfone, and them degradate slowly to form other low toxicity substances, there is potential to lead groundwater Aldicarb contamination, and therefore, it has effect on organisms in the environment and on health of human being. In this paper, the residue, degradation and fate of Aldicarb in soil, water and organism and its toxicity to organisms are discussed.

Key words, pesticide residue, toxicity, eco-environment effect

Study on forms of Pb in Purple Soil -- Rice Plant System and Plant Response. *Zhou Yong* (Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066), *Tu Cong and Qing Changle* (Dept. of Soil Science, Southwest Agricultural University, Chongqing 630716); *Rural Eco-Environment*, No. 2, 1993, pp. 54–57.

Abstract The form and availability of Pb and its ef-

fect on rice in acid, neutral and calcareous purple soils were studied. Significant injury was found in rice growing in acid and calcareous purple soils at 1000 and 2000 mg/kg Pb, respectively. However, no significant injury was found in neutral purple soil at Pb up to 4000mg/kg. Pb content in different parts of plant rice was significantly related to Pb added in soil and in orders of acid purple soil > calcareous purple soil > neutral purple soil, and roots > rice straw > brown rice. Pb was mostly remained in roots, accounting for more than 90% of Pb absorbed by rice. The addition of Pb increased the proportion of more available Pb fractions, and reduced that of residual fraction. Plant responses to Pb were more sensitive in soil with higher exchangeable and / or carbonate or weakly bound Pb. Available Pb may unify the critical concentration of Pb in various soils.

Key words, lead, rice, effect, form, purple soil.

Present Situation of Wetland Ecosystem in Dongting Lake and its Regulation Management Measures. *Zhang Jianbo and Shao Guoshen* (Station of Dongting Lake Environmental Monitoring, Yuanjiang 413100); *Rural Eco-Environment*, No. 2, 1993, pp. 58–59.

Abstract This paper discusses the structure feature of wetland ecosystem in Dongting Lake and its existing problems. The countermeasures for comprehensive harnessing, exploitation and management in Dongting Lake wetland system are proposed.

Key words, wetland ecosystem, Tongting Lake, management countermeasure.

Mathematical Model for Multifactorial Evaluation of Natural Grassland Resources in Subtropics. *Xu Zerong* (Animal Husbandry Bureau of Jiange County, Sichuan Province); *Rural Eco-Environment*, No. 2, 1993, pp. 60–64.

Abstract On the basis of reviewing the evaluation of the natural grassland resources of China, the evaluation factors for subtropic grassland resources were screened and properly combined. A mathematical model of three-stage multifactorial evaluation of the natural grassland resources is established through exploiting the relationships among those factors. To verify the accuracy of the model, four types of the resources were evaluated according to the model, and a description of the process of computation in detail is giving.

Key words, subtropical grassland, multifactorial evaluation, mathematical model.