

春小麦对土壤中 ^{14}C -辛硫磷残留物的转移 规律和途径的研究*

朱树秀 尹力上

(新疆农业科学院原子能应用研究所, 乌鲁木齐)

摘 要

经拌土处理施入盆钵土壤中的 ^{14}C -辛硫磷经土壤微生物和光的作用会降解。土壤中的这些辛硫磷残留物能被春小麦根系吸收, 经茎转运到植株地上部分。茎只起输导作用, 滞留的残留物较少; 而叶子, 特别是旗叶中能保持较高的残留水平。不同层次叶片累积的 ^{14}C -辛硫磷残留物再通过蒸腾、代谢和光解等途径不断转移消解, 或以 $^{14}\text{CO}_2$, 或以其他含 ^{14}C 化合物的形式向周围环境中逸出。春小麦叶片中的 ^{14}C -辛硫磷总残留物中约有50%的非光敏性物质。农药在土壤—植物—空气三者之间具有连续性, 是农药生态毒理研究中一个必须注意的问题。

辛硫磷(phoxim), 0-苯基氰基甲醛肟-0,0-二乙基硫逐磷酸酯, 又名倍氰松, 肟硫磷, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{SP}$, 在我国目前取代六六六的农药中, 是一种比较理想的产品。辛硫磷具有强烈的触杀和胃毒作用, 并且有高效, 低毒, 广谱, 速效及低残留等优点, 已广泛应用于防治多种作物害虫, 包括地下害虫和仓库害虫。我国目前大力推行辛硫磷拌种和土壤处理(植物保护学会, 1983), 防治蛴螬、蝼蛄、金针虫及地老虎等。据 Dräger (1977)、Mason (1976) 和施国涵 (1982) 等人研究, 施入土壤中的辛硫磷经光和微生物作用后会降解或转化, 产生一硫代特普、特普、辛氧磷及辛硫磷感光异构物等。他们通过毒性试验发现, 光照一定时间后, 辛硫磷产生增毒现象, 其毒性一般比母体要高, 例一硫代特普就比辛硫磷原药大2,600倍。辛硫磷的这些降解物在土壤中的残留期较长, 而且能被植物吸收(Homeyer, 1970; Lattue, 1971; 朱树秀等, 1985), 因此对环境的影响面较大。本文以50% ^{14}C -辛硫磷乳油的水稀释液作拌土处理, 用盆栽模拟春小麦植株对农田土壤中辛硫磷及其降解产物的转移和消解作用, 报道春小麦从农田土壤中转移、消解 ^{14}C -辛硫磷总残留物的叶面光解、蒸腾和代谢分解等三种途径。

一、材料和方法

1. 50% ^{14}C -辛硫磷乳油的配制

^{14}C -辛硫磷原油为棕色油状液体, 由中国农科院原子能利用研究所合成。放射性比强度1,386微居里/毫克, 有效成分和放射化学纯度均为95%。用 ^{14}C -辛硫磷50份, 分别加乙醇和

* 本文经新疆八一农学院张学祖教授和新疆农业科学院植保所杨海峰副研究员审阅, 特此致谢。

本文于1986年6月6日收到。

乳化剂30和20份,混合均匀,配成50% ^{14}C -辛硫磷乳油。

2. 供试材料、施药量和施药方法

试验在乌鲁木齐市新疆农科院原子能应用研究所网室内进行。供试春小麦品种为新春2号。1985年7月17日将50% ^{14}C -辛硫磷乳油加水500倍稀释,与8公斤供试土壤拌均,装入硬塑料盆钵中。压实,灌水湿透,按每亩17.5公斤播种量点播麦种。再覆盖未施药干土4—5厘米。土壤拌药量分为2.5、5.0和10.0ppm三个处理。供试土壤为新疆农科院老满城试验站壤土,含有机质2.27%、全氮0.19%、全磷0.14%、全钾2.40%、pH为7.52。各处理重复3次。试验期间的气象情况如表1。

表1 试验期间的气象情况(乌鲁木齐,1985)

Table 1 Meteorological data during the test (Wulumuqi, 1985)

气象 月, 旬	气温 ($^{\circ}\text{C}$)			降 雨			平均每天日照 (小时)	月日照 (%)
	均 值	最 高	最 低	雨量(毫米)	天 数	分布(日)		
8	上 旬	23.7	32.2	15.0	8.4	8	1,2,3,4,5,7,8,9.	9.3
	中 旬	21.4	33.3	11.5	1.5	5	13,14,15,16,19	10.0
	下 旬	21.7	32.3	10.7	1.3	1	21	12.2
	月平均	23.3	28.9	16.3	11.2	14		10.1
9	上 旬	14.4	27.5	3.3	2.4	4	1,5,6,9.	7.8
	中 旬	14.6	24.7	4.1				10.7
	下 旬	18.1	27.2	9.7				10.0
	月平均	15.7	22.8	9.1	2.4	4		9.5
10	上 旬	11.2	30.5	-0.7	9.9	4	3,4,8,9	7.1
	中 旬	4.6	20.8	-5.8	1.2	1	13	8.2
	下 旬	5.8	16.8	-1.8				8.4
	月平均	6.9	12.9	1.8	11.1	5		7.7

3. 放射性样品的采集, 制样和测量

春小麦植株的茎(包括叶鞘)、叶、穗、根(经彻底洗净,并风干至自然状态)取鲜样2—6克,剪碎,加丙酮:苯(1:9)溶液(Mason和Meloam,1976)15—20毫升。取土壤(烘干土,除去残根)5克,加上述萃取液15毫升。所有试样皆在50毫升具塞磨口三角瓶中浸泡(过夜,8小时以上)。吸取1毫升上清液,经自然风干;植物残渣用无限厚样品(70毫克);蒸腾液用擦镜纸圆片,均用盖革管进行放射性低本底(3cpm)测量。测量结果以每克(或每毫升)试样中 ^{14}C -辛硫磷总残留物的放射性脉冲数(cpm/g或cpm/mL)或换算成每克试样含残留物微克数(ppm)表示。实验数据取3个平行样的平均值。方法全过程对植株各部位植物试样和土壤试样的回收率 $>92.42 \pm 5.03\%$ 。

二、结果和讨论

1. 春小麦植株对土壤中 ^{14}C -辛硫磷残留物的吸收和转移

试验分别在分蘖、拔节、抽穗和灌浆期测定了春小麦根、茎(包括叶鞘)、叶片、旗叶叶片、穗及土壤中的 ^{14}C -辛硫磷总残留物(表2)。结果表明,盆钵土壤中 ^{14}C -辛硫磷残留

表2 春小麦植株对盆钵土壤中¹⁴C-辛硫磷残留物的转移(乌鲁木齐, 1985. 8—10)Table 2 Removal of ¹⁴C-phoxim residues in soil by spring wheat plants(Wulumuqi, 1985)

播后 天数	生育 期	土处 壤理 (ppm)	回收到来自土壤中 ¹⁴ C-辛硫磷残留物的放射性 (cpm/克鲜样)									
			土 壤 (cpm/克干土)	根	茎 (包括叶 鞘)	叶片	旗叶片	穗	根: 土壤	旗叶: 茎	旗叶: 穗	穗:茎
52	分 蘖	2.5	9.7±3.6	28.3±7.1	19.1±5.8			2.9				
		5.0	14.2±1.6	30.1±3.1	31.9±10.6			2.1				
		10.0	22.6±0.4	36.1±1.3	89.3±29.0			1.6				
63	拔 节	2.5	4.6±1.4	19.7±4.8	7.3±0.9	52.4±3.4		4.3				
		5.0	8.5±2.2	27.3±6.6	9.5±0.5	60.4±19.2		3.2				
		10.0	16.7±3.0	66.8±5.0	15.8±4.1	— *		4.0				
83	抽 穗	2.5	2.3±0.7	—	9.6±0.9	39.2±6.8	46.3±24.5	9.5±2.0		4.8	4.9	1.0
		5.0	1.7±0.8	—	14.1±6.8	104.8±22.3	90.4±16.9	18.5±8.6		6.4	4.9	1.3
		10.0	2.3±0.9	—	14.8±3.3	177.7±0.1	136.9±44.1	37.7±14.7		9.3	3.6	2.6
102	灌 浆	2.5	—	16.4±1.6	7.2±3.0	71.5±20.1	91.5±20.0	12.9±5.1		12.7	7.1	1.8
		5.0	—	18.3±11.0	13.8±2.8	87.5±53.7	157.0±46.7	15.0±0.4		11.4	10.5	1.1
		10.0	—	22.7±11.1	15.1±4.6	158.5±22.9	162.9±37.1	17.0±1.5		10.8	9.6	1.1

注 一为未测。下同。 — * 数字827.8±13.4可疑, 剔除。

物能被春小麦根吸收, 转运到植株地上部分。这些辛硫磷残留物在植株地上各部分的分配是不均匀的。测量期间根中的残留量总是高于土壤残留的2—4倍。在拔节、抽穗和灌浆期内, 春小麦茎中的¹⁴C-辛硫磷残留物含量水平变化不大。在2.5、5.0和10.0ppm的拌土施药浓度时, 分别在8.0、12.5和15.2cpm/克鲜样或0.143、0.224和0.272ppm水平上(表3)。穗中的情况是相似的(表2)。¹⁴C-辛硫磷残留物在春小麦叶片中的残留始终保持较高水平, 灌浆期的旗叶叶片中更高, 分别为茎和穗的10.8—12.7和7.1—10.5倍。土壤、春小麦的根、茎及叶片中的¹⁴C-辛硫磷残留物含量随着春小麦生育期的进展都逐渐减少。以上事实表明, 春小麦植株的根能从农田土壤中吸收, 浓集辛硫磷残留物, 经茎输运到植株地上部分。茎只起输导作用, 滞留的辛硫磷残留物较少。而叶片, 特别是旗叶叶片对富集、滞留¹⁴C-辛硫磷残留物的作用最显著。不同层次叶片成为春小麦植株转移, 消解土壤中¹⁴C-辛硫磷残留物的主要场所。施国涵(1982)等曾将施入土壤中辛硫磷经微生物作用和经光照1天后的土壤苯提取液以及生长在施辛硫磷土壤上的植物丙酮提取液, 经浓缩, 用石油醚、苯和丙酮组成的3种不同展开剂展开。展开后分离的代谢物与合成的辛硫磷原药和一硫代特普的R_f值比较。结果

表3 春小麦不同生育期茎中来自土壤中¹⁴C-辛硫磷残留物含量(乌鲁木齐, 1985)Table 3 Residue levels of ¹⁴C-phoxim in stems of spring wheat plants(Wulumuqi, 1985)

处理	2.5ppm		5.0ppm		10.0ppm	
项目	cpm	μg/g	cpm	μg/g	cpm	μg/g
拔节期	7.3±0.9	0.131±0.016	9.5±0.5	0.169±0.009	15.8±4.1	0.282±0.073
抽穗期	9.6±0.9	0.171±0.016	14.1±6.8	0.257±0.121	14.8±3.3	0.264±0.059
灌浆期	7.2±3.0	0.128±0.053	13.8±2.8	0.246±0.050	15.1±4.6	0.269±0.080
$\bar{x} \pm s_x$	8.0±1.4	0.143±0.024	12.5±2.6	0.224±0.048	15.2±0.5	0.272±0.009
c.v.%	17.50	16.78	20.80	21.42	3.29	3.31

表明,微生物作用后的土壤和植物的提取液在3种展开剂中只出现辛硫磷。但光照后的土壤提取液在3种展开剂中除都出现辛硫磷外,还都出现少量的一硫代特普和另一个量更少的未知物质,从而表明施入土壤中的辛硫磷是能被植物直接吸收的。微生物和植物吸收的辛硫磷经酶作用后,并不生成一硫代特普这个剧毒物质。Dräger(1971)曾在棉花叶片上雾施1—6天内都测到辛硫磷原药和辛硫磷感光异构物、特普(四乙基焦磷酸酯)、及一硫代特普(四乙基硫代焦磷酸酯)这3种仅有的代谢产物。它们在总残留物中分别平均占47.0, 51.9, 1.1和0.5%。由此分析表2所列残留物主要是辛硫磷。

2. 光解对春小麦叶片中 ^{14}C -辛硫磷总残留物的影响

辛硫磷是一种光敏性很强的农药,在紫外光照射下半小时即光解40%以上,1小时光解70%,4小时光解99%,6小时后即全部光解。即使在自然散射光下,4小时后也光解58%以上,8小时后98%被光解(中国茶科所,1975)。本实验曾将春小麦叶片中 ^{14}C -辛硫磷残留物提取液注入测盘,风干,放在20W紫外灯下20厘米处照射,测定不同间隔时间的残留物放射性。结果(表4)表明,经紫外光照射5小时后,测盘中 ^{14}C -放射性降低到原始量的

表4 紫外光解对春小麦叶片中提取的 ^{14}C -辛硫磷总残留物的影响(乌鲁木齐,1985.8)

Table 4 Effect of photodissociation on ^{14}C -phoxim Residues in spring wheat blades(Wulumuqi, 1985)

照射时间 (h)			0	1	3	5	19	21	39
样品的放射性 (cpm/测盘)	平行	I	44.5	30.6	36.2	26.2	23.0	25.0	23.7
		II	55.8	41.5	32.1	28.4	24.8	24.6	24.4
		III	45.3	38.0	30.1	26.1	25.1	23.3	24.4
		$\bar{x}$	48.5	36.7	29.5	26.9	24.3	24.3	24.2
		SD	6.3	5.7	3.0	1.3	1.1	0.9	0.4
剩余残留物 (%)			100	75.66	60.79	55.80	50.10	50.05	49.90

55.8%。经回归计算,在紫外光照射0—6.28小时内,光解规律呈 $Y = 91.2497e^{-0.1104t}$ 方程。其中Y为紫外光照射t小时的辛硫磷残留物剩余%。光解半衰期 $T_{1/2}$ 为6.2785小时($r = -0.9403$),即经紫外光照射约6小时后,测盘中 ^{14}C -放射性降低到原始量的50%。继续照射34小时,样品的放射性始终保持在原有残留物放射性的50%水平上。雾施后2天的白菜叶片经自然光暴晒8小时,叶片中的辛硫磷残留物也只能消解51.35%(朱树秀,1985)。Dräger(1971)曾将 ^{32}P -辛硫磷点在玻片上,用光直接照6天,测定不同照射间隔内 ^{32}P 放射性,并用核磁共振和质谱定性,发现光照后除有辛硫磷原药外还有辛硫磷感光异构物、特普和一硫代特普。它们平均各占总残留物的55.6、38.5、5.1和0.8%。后3项之和为44.4%,与本实验相符。辛硫磷光解后仍存在一硫代特普等代谢物对纠正因辛硫磷遇光易分解就轻视它在食物中残留危害观点有积极意义(表5)。

3. 蒸腾作用对春小麦转移农田中辛硫磷残留物的影响

将各处理的(拔节期)春小麦植株于中午以白色透明塑膜封罩2小时,用医用注射器收集蒸腾液,并测定经在电炉上揭盖煮开半分钟前、后蒸腾液的放射性。测定数据(表4)表明,春小麦植株蒸腾液中含有含 ^{14}C 的物质。揭盖煮开后,蒸腾液的放射性脉冲数没有减少,

表5 从 ^{14}C -辛硫磷处理土壤小麦蒸腾液中回收到的放射性(乌鲁木齐, 1985, 10)Table 5 The recovery radioactivity of ^{14}C -phoxim in transpiration liquid of spring wheat plants(Wulumuqi, 1985)

项 目	土 壤	2.5ppm		5.0ppm		10.0ppm	
		原液 (cpm/ml)	煮开后 (cpm/ml)	原液 (cpm/ml)	煮开后 (cpm/ml)	原液 (cpm/ml)	煮开后 (cpm/ml)
平 行 样	I	16.3	16.4	15.0	12.4	19.0	—
	II	9.5	10.77	13.0	14.4	18.0	—
	III	13.4	13.10	16.3	16.9	16.7	—
$\bar{x}$		13.0	13.4	14.8	14.6	18.1	—
SD		3.4	2.8	1.6	2.6	1.3	—
c.v. %		26.15	20.90	10.81	17.8	7.18	—

可见同化过程中 $^{14}\text{CO}_2$ 对蒸腾液 ^{14}C 脉冲数的影响可忽略不计。苏联学者也发现树木能从土壤中吸收某些金属,然后以有机金属化合物的形式从叶片中逸出。陆生植物吸收的水分只有一小部分用于代谢,一般只能利用吸收水分总量的1% (潘瑞炽和董愚得, 1979),绝大部分通过叶片蒸腾作用,以气体状态扩散到环境中去。蒸腾作用是水分吸收和流动的动力,推测也是春小麦植株对土壤中的 ^{14}C -辛硫磷残留物吸收和转运的动力。是否施入土壤中的 ^{14}C -辛硫磷残留物和水分子一样,首先从土壤溶液进入根部通过皮层薄壁细胞,进入木质部的导管和管胞中,然后沿着木质部向上运输到茎或叶的木质部,在叶片木质部末端细胞的辛硫磷残留物再进入气孔下腔附近的叶肉细胞的蒸发部位,最后和水蒸汽一块通过气孔蒸腾出去,以及春小麦蒸腾液中含有那些来自 ^{14}C -辛硫磷的含 ^{14}C -的物质都尚待进一步研究。

对陆生植物来说,水分是植物生长中最大的消耗。例如春小麦的全生育期平均需水量或蒸腾系数为257—774,全生育期每日耗水量约2123.2公斤/亩(河南省中牟农业学校, 1979)。水分可能也是春小麦转移农田土壤中辛硫磷残留物的最重要的介质。可见蒸腾作用在春小麦从农田土壤中转移消解辛硫磷残留物的过程中起着重要作用。在春小麦生长后期,充分满足水分的需要,保证蒸腾强度,对于消除和降低农田中辛硫磷残留物,保护农田生态环境,降低小麦籽粒中辛硫磷残留量,保证食用安全等具有重要意义。

4. ^{14}C -辛硫磷在植株体内的代谢分解

1985年10月中旬(播后84—88天,灌浆期)每日傍晚将3盆5.0ppm处理的春小麦植株和一盆未施 ^{14}C -辛硫磷的春小麦植株用白色透明塑膜封罩在一起。次日中午12点打开,连续5天,测定未施药盆钵中春小麦植株的放射性。试验数据(表6)表明,生长在施 ^{14}C -辛硫磷土壤中的春小麦植株在异化过程中释放较多 $^{14}\text{CO}_2$,贮存在塑料膜罩内,而这些 $^{14}\text{CO}_2$ 在同化过程中被附近生长在未经 ^{14}C -辛硫磷处理土壤中的春小麦植株叶片吸收,经光合作用,形成同化产物。所形成的同化产物绝大部分(94.2%)是10%丙酮苯溶液非萃取性的,成为春小麦茎、穗和叶等各器官的结构物质,而且穗中比例最高,符合春小麦灌浆期光合产物的积累规律。由此分析,春小麦从农田土壤中吸收的辛硫磷残留物已经参与春小麦有氧呼吸的生物氧化过程,即可能春小麦植株的生活细胞在氧气参与下,把 ^{14}C -辛硫磷残留物氧化,形成呼吸作用的最终产物 $^{14}\text{CO}_2$,扩散到体外。呼吸过程是代谢的中心,生产实践中一般是设

表6 从春小麦地上各部位回收到的 ^{14}C 同化产物的放射性(乌鲁木齐, 1985.10)Table 6 Recovery radioactivity of ^{14}C assimilation product in part of spring wheat plants(Wulumuqi, 1985)

放射性 处 理		部位		茎（包括叶鞘）	穗	叶 片	旗叶片	合计
10%丙酮苯 溶液萃取部分 （cpm/克鲜样）	平	I	3.5	4.3	16.7	42.2	66.7	
	行	II	1.9	5.4	21.3	42.6	71.2	
	样	III	4.9	5.0	13.9	42.4	66.2	
	$\bar{x}$		3.4	4.9	17.3	42.4	68.0	
	SD		1.5	0.6	3.7	0.2	2.8	
占整株放射性的%			5.00	7.21	25.44	62.35	100	
10%丙酮苯 溶液非萃取部分 （cpm/克鲜样）	平	I	216.5	312.3	246.9	394.2	1169.9	
	行	II	217.5	281.3	219.5	324.5	1042.8	
	样	III	240.0	325.0	212.0	329.4	1106.4	
	$\bar{x}$		224.7	306.2	226.1	339.4	1106.4	
	SD		13.3	22.5	18.4	38.9	63.4	
占整株放射性的%			20.31	27.92	20.62	30.95	100	
非萃取部分占总放射性的%			98.51	98.43	92.89	88.90	94.21	

法促进, 以增强农作物的生长发育。这样就可以通过调节土壤温度和通气条件等有意识地把防治地下害虫和降低或消除农药对农田的污染结合起来进行。

三、小 结

春小麦植株的根能吸收施入农田土壤中的 ^{14}C -辛硫磷残留物, 通过茎很快地转运到植株地上部分, 经不同层次叶片的代谢、光解和蒸腾作用不断转移消解, 以 $^{14}\text{CO}_2$, 或以其他含 ^{14}C 物质的形式向周围环境中逸出。可见, 农药在土壤—植物—空气三者之间具有连续性, 是农药生态毒理研究中一个必须注意的问题。

参 考 文 献

- 朱树秀、尹力上 1985 ^{14}C -辛硫磷在春小麦中残留动态的研究。环境科学 6(3):11—15。
 朱树秀、尹力上 1985 ^{14}C -辛硫磷在秋白菜上的残留和残留物排除研究。植物保护学报12(3):207—212。
 河南省中牟农业学校 1979 作物栽培学(北方本上册)第115页 农业出版社 北京。
 茶叶研究所农药残留量组 1975 辛硫磷在茶叶中残留降解动态的研究。昆虫学报18(2):133—139。
 施国涵 1982 有机磷农药辛硫磷在土壤中降解的研究。中国环境科学(1):66—69。
 植物保护学会 1983 取代六六六、滴滴涕农药参考技术方案(草稿)农药(6):51—53。
 潘瑞炽 董恩得 1979 植物生理学(上册)第16页 人民教育出版社 北京。
 Cacco, G. et al., 1982 Absorption and translocation of 4(trifluoromethyl) chlorobenzene in soil and crops. J. Agric. Food Chem. 30(1):196—197。
 Dräger, G. 1971 Studies on the metabolism of phoxim (77488) Pflanzenschutz Nachrichten (Bayer) 24(2):239—251。
 Han, J. C-Y, 1979 Stability of ^{14}C -Fosamine Ammonium in water and soil. J. Agric. Food Chem. 27(3):564—571。

- Homyer, B. 1970 Zum gegenwärtigen stand der bekämpfung von bodeninsekten. *Pflanzenschutz Nachrichten(Eayer)* 23(3):233—239.
- John harvey, Zr. 1983 A simple method of evaluation soil breakdown of ^{14}C -pesticides under field conditions. *Residue reviews* 85:150—158.
- Lattue, D. W. et al., 1971 Phoxim as an insect protectant for stored grains. *J. Econ. Ent.* 64(6):1530—1533.
- Mason, W.A. and C.E. Meloam, 1976 Degradation products of phoxim(Bay 77488) on stored wheat. *J. Agric. Food Chem.* 24(2):299—304.

THE RULES AND WAYS OF TRANSMISSION OF ^{14}C -PHOXIM RESIDUES IN THE POTTING SOIL BY SPRING WHEAT

Zhu Shuxiu Yin Lishang

(Institute of Application for Atomic Energy, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences)

Roots of spring wheat plants can absorb the residues of ^{14}C -phoxim, which was applied in the potting soil just before sowing, and transmit them to parts of plants above ground through stems. The stems only play a part of transport and a few chemical residues can be deained in the stems. Much more residues can be held in the leaves, especially in flag leaves. The ^{14}C -phoxim residues which were accumulated in the leaves at different levels of plants were contionusly transmitted and dissociated by transpiration, metabolization and photodissociation. By the cells of spring wheat plants ^{14}C -phoxim residues can be oxidized thoroughly into $^{14}\text{CO}_2$ which can be released to the air. Water is a medium when spring wheat plants transmit ^{14}C -phoxim residues from the potting soil. A part of ^{14}C -matter coming ^{14}C -phoxim in the soil can be carried out through transpiration water. 50% of total residues of ^{14}C -phoxim in the leaves is not photosensitive. There is a circulation in soil-plants-air system. This is an important aspect in studying the ecological toxicology of insecticides.