

硫氟磺酰胺防控药剂在红火蚁防治区土壤中的残留动态研究

沈 鹏^{1,2}, 郑永权¹, 董丰收¹, 刘新刚¹, 赵秀兰²

(1.中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100094; 2.西南大学 资源与环境学院, 重庆 400716)

摘 要:应用气相色谱 (电子捕获)建立了土壤中硫氟磺酰胺残留的测定方法,并对广西北流红火蚁防治区不同生境类型土壤进行了测定。结果表明,硫氟磺酰胺在土壤中的消解较快,30 d 后在草坪、荒地和农田土壤中的消解率都超过了 75%。其中硫氟磺酰胺在草坪红壤中的消解最快,其次为荒地砂土和农田水稻土,其半衰期分别为 7.8 d、8.2 d 和 9.6 d。根据国内农药在土壤中的残留期划分标准,硫氟磺酰胺属于易降解类农药。

关键词:硫氟磺酰胺;残留动态;土壤

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-1203-05

Residual Tendency of Flursulamid in Soil of the Red Imported Fire Ant Prevented and Cured Region

SHEN Peng^{1,2}, ZHENG Yong-quan¹, DONG Feng-shou¹, LIU Xin-gang¹, ZHAO Xiu-lan²

(1. Institute of Plant Protection, the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100094, China; 2. School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: A method was developed for the residue analysis of flursulamid in soil based on gas chromatography with electron capture detector, and the flursulamid residues were determined in the different eco-environment region of red imported fire ants prevented and cured in Beiliu, Guangxi province. The results showed that flursulamid degraded rapidly in the soil, with degradation efficiency more than 75% after 30 days in three soils of eco-environment. Degradation of flursulamid in red soil of lawn was quicker than that in sand soil of wastelands and paddy soil of farmland. The half lives of flursulamid in three soils were 7.8, 8.2 and 9.6 days respectively, so flursulamid belonged to easily degraded insecticide based on the Chinese remaining period dividing standard of pesticide in soil.

Keywords: flursulamid; residual status; soil

2004年红火蚁相继入侵我国广东、湖南、广西等^[1-3]地区,为了尽快控制其蔓延,各地主要采用灌巢法防治红火蚁,即将蚁丘挖开后,将触杀性农药浇灌到蚁巢内,以达到防治的目的。所用触杀性的农药品种主要有高效氯氰菊酯、氯氰菊酯、毒死蜱、吡虫啉、阿维菌素、溴氰菊酯等^[4]。但是,灌药防治法存在着诸多弊端,灌巢法难以对红火蚁进行彻底防治,还会加速红火蚁扩散和污染环境等^[5,6]。为了解决这个问题,参考国外防控经验,一些地区采用美国和澳大利亚普

遍使用的二步防治法 (two-step method)进行防治^[7],即先用毒饵将蚁群大量杀死,再对余下的顽固蚁巢用触杀性农药灌巢防治。目前用于毒饵诱杀的药剂有多杀菌素、氟虫胺、氟虫腈、吡虫啉、阿维菌素、苯氧威、吡丙醚、硫氟磺酰胺等^[4]。其中,硫氟磺酰胺毒饵是广西红火蚁发生区应用较广的一种饵剂^[8]。

硫氟磺酰胺 (N-butyl perfluorooctane sulfonamide, N-BPS),又名氟磺酰胺 (Flursulamid),化学名称为: N-正丁基全氟辛烷磺酰胺,分子式为: C₈F₁₇SO₂NHC₄H₉,相对分子量为 555.2,是南京军区军事医学研究所最先合成的一种新型有机氟杀虫剂^[9],结构见图 1。

它对某些家庭卫生害虫和白蚁有慢性毒理作用,

收稿日期:2007-06-05

作者简介:沈 鹏 (1981—),男,四川广元人,硕士研究生,主要从事环境生物技术研究。

通讯作者:郑永权 E-mail: yqzheng@ippcaas.cn

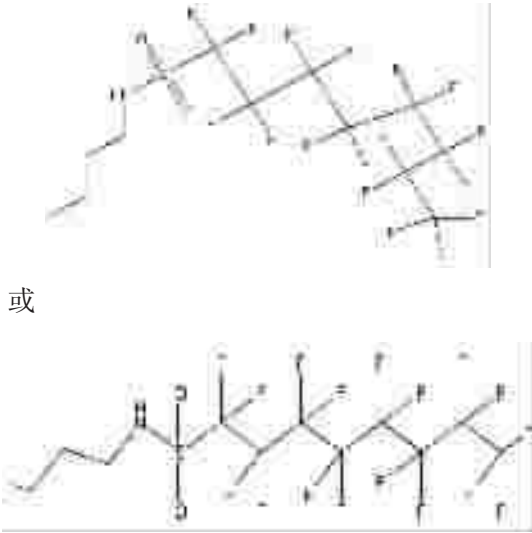


图 1 硫氟磺酰胺结构图
Figure 1 Structure of flursulamid

对人畜低毒,大白鼠急性经口 $LD_{50}>2\,350\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [10-12]。近两年国内开始用于防治红火蚁的研究,主要集中在测定药剂对红火蚁的触杀效果上[8,13,14],在降解和残留动态方面的研究还未见报道。本文采用拌土施药的方法,研究硫氟磺酰胺在红火蚁发生区不同生境土壤中的残留动态,为对其在防治红火蚁施用后的环境安全性进行量化评估及制定安全使用标准提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

试验区位于广西东南部北流市田心工业区,其地理位置为东经 $110^{\circ}16'$,北纬 $22^{\circ}42'$,海拔 100 m 左右。选择红火蚁发生的 3 个主要生境类型(荒地、农田、草坪)的土壤中进行试验,土壤基本性状见表 1。

表 1 土壤基本性状

Table 1 Physicochemical properties of soils				
生境类型	pH(S : W=1 : 2.5) (0.01 mol · L ⁻¹ CaCl ₂)	有机质 /g · kg ⁻¹	阳离子交换 量/cmol · kg ⁻¹	土壤质地
草坪	7.5	21.3	7.5	粘壤土
农田	6.6	13.7	4.0	砂壤土
荒地	6.4	7.31	9.2	砂土

1.2 药剂及试剂

硫氟磺酰胺标准品(纯度 90%),0.5%硫氟磺酰胺毒饵,均由广西玉林祥和源化工药业有限公司提供。石油醚(60~90℃)、丙酮、乙酸乙酯等均为分析纯。弗罗里硅土(80~100 目)由美国 Sigma-Aldrich 公

司生产。
1.3 田间施药及采样
在荒地、草坪和农田各选择一块土质疏松、石块较少的地块,除去土壤表面的枯枝落叶和杂草,露出土层,整理出 1 m×1 m 的样方,各 3 块,每块样地边缘间距 1 m 左右。采用拌土法施药,将硫氟磺酰胺毒饵 50 g(当地用药量的高剂量)与地表 0~20 cm)土壤混合均匀,重复 3 次,并设空白对照。

在施药后 1 h 及间隔 1、3、5、7、14、21、30 d 用散装土取土器(直径约 5 cm)对每块样地 5 点梅花状取土,深度 20 cm。土样采用“四分法”留取 250~500 g,置入样品袋,贮存于-20℃冰箱内待测。

1.4 分析方法

1.4.1 样品的提取与净化

(1)提取:准确称取 20.0 g 土样放入 250 mL 具塞三角瓶中,加入 40 mL 丙酮-石油醚(1:1)混合液振荡 45 min,减压抽滤,再用 60 mL 丙酮-石油醚(1:1)混合液分 3 次洗涤锥形瓶,合并滤液,真空旋转蒸发仪浓缩至近干(水浴 38~40℃)。

(2)净化:层析柱下端用浸润过淋洗液的少量脱脂棉堵塞,在层析柱中自下而上依次装填 2 cm 高的无水硫酸钠,5 g 弗罗里硅土,2 cm 高的无水硫酸钠,轻轻敲实,先用 50 mL 丙酮-石油醚(2:8)混合淋洗液预洗净化柱,弃去洗脱液。当柱面留有少量液体时再用 30、40、50 mL 丙酮-石油醚(3:7)的混合液分别清洗旋转蒸发器的浓缩圆底烧瓶,将含有农药的溶液依次移入层析柱中洗脱(流速为 1~2 mL·min⁻¹,同时收集洗脱液。收集后的洗脱液经过旋转蒸发器于 40℃浓缩至近干(必要时用 N₂ 吹干),用丙酮定容至 10 mL,供 GC-ECD 测定。

1.4.2 气相色谱测定

仪器:VARIAN3420,带 ⁶³Ni ECD 检测器,GS2010 数据工作站;

色谱柱:Se-54 30 m×0.25 mm 石英毛细管柱;
进样口温度:250℃;
检测器温度:300℃;
柱温为程序升温:120℃停留 1 min,以 8℃·min⁻¹升温至 220℃,保持 2 min;载气:N₂(99.999%),流速 30 mL·min⁻¹;
进样量:2 μL。
按上述色谱条件,硫氟磺酰胺的保留时间为 5.40 min,标准色谱图见图 2。

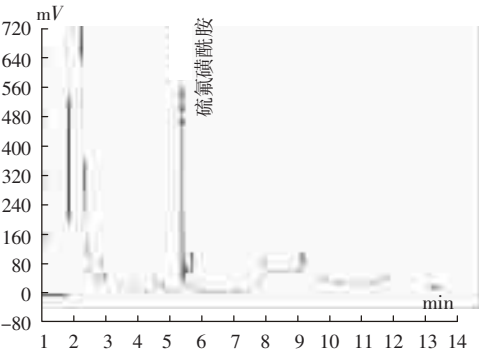


图 2 硫氟磺酰胺标准色谱图

Figure 2 Chromatogram profile of flursulamid standard

1.4.3 分析方法的线性关系

分别配制浓度为 0.005、0.01、0.1、0.5、1.0 mg·L⁻¹ 标准溶液进样,采用外标 (峰面积)–标准曲线法定量,以峰面积 y 和浓度 x (mg·L⁻¹) 作图,如图 3 所示。方程为: $y=605\,564.175\,1x+1\,429.971\,5$,相关系数 $R=0.999\,8$ 。

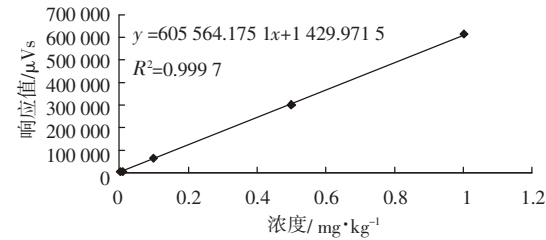


图 3 硫氟磺酰胺的标准曲线

Figure 3 Standard curve of flursulamid

2 结果与分析

2.1 方法的添加回收率

在 20 g 土壤中添加不同浓度的硫氟磺酰胺标准品,重复 3 次,色谱图见 4、5,测定结果见表 2。由表 2

可见,回收率均在 80%以上,变异系数均小于 4.44%~14.7%,符合农药残留分析的要求。

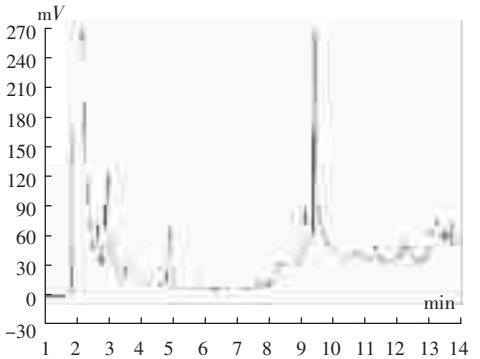


图 4 硫氟磺酰胺土壤空白

Figure 4 Chromatogram profile of flursulamid soil bank

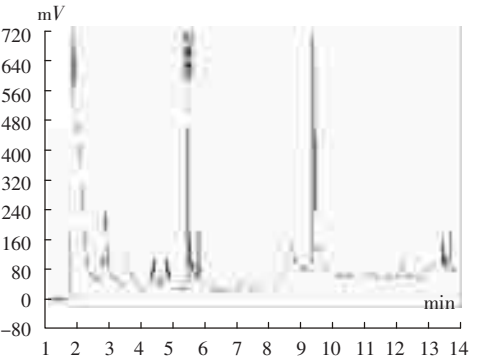


图 5 硫氟磺酰胺土壤添加

Figure 5 Chromatogram profile of flursulamid in soil samples

2.2 最低检出浓度

硫氟磺酰胺的最小检出量 1×10^{-11} g,最低检出浓度为 0.002 5 mg·kg⁻¹。

2.3 硫氟磺酰胺在土壤中的消解动态

试验结果 (图 6)表明,土壤中硫氟磺酰胺残留量在施药当天并未达到最大值,荒地和农田是在施药后

表 2 硫氟磺酰胺在土壤中的添加回收率

Table 2 The recovery rates of flursulamid in soil samples

土壤	添加浓度/mg·kg ⁻¹	回收率/%			平均回收率/%	变异系数/C.V%
红壤	0.01	99.2	105.3	78.8	94.5	14.7
	0.1	84.9	94.0	74.9	84.6	11.29
	1.0	102.3	89.2	101.1	97.5	7.42
水稻土	0.01	80.5	94.5	89.4	88.1	8.04
	0.1	92.5	86.3	85.2	88.0	4.47
	1.0	89.2	96.36	105.6	97.1	8.47
砂土	0.01	85.3	92.6	95.6	91.2	5.81
	0.1	89.8	96.4	97.6	94.6	4.44
	1.0	89.8	93.2	114.0	99.0	13.23

注:空白对照组的土壤中未检测出硫氟磺酰胺残留。

第 1 d 残留量达最高值,而草坪是第 3 d,此后逐渐降解。这可能与硫氟磺酰胺以固体颗粒剂的形式施入土壤中,农药要释放出来与该土壤中含水率的大小有关。因此,土壤含水量是影响硫氟磺酰胺进入土壤快慢的主要因素。正是由于硫氟磺酰胺饵剂在土壤中释放农药缓慢,才能够让红火蚁有足够的时间将毒饵搬进蚁巢并传给其他大多数个体,这也是硫氟磺酰胺饵剂在天气晴朗、环境湿度小时施用效果最好的原因^[8]。

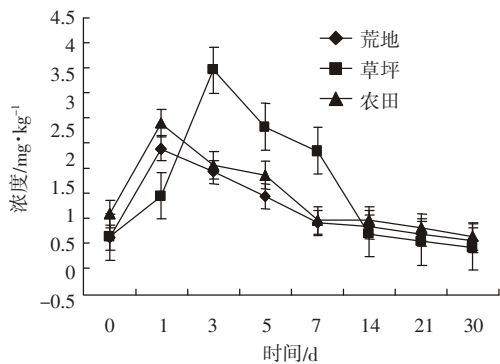


图 6 硫氟磺酰胺在 3 种土壤中的残留曲线
Figure 6 Residual curve of flursulamid in soils

以荒地、农田第 1 d 和草坪第 3 d 的硫氟磺酰胺含量作为原始沉积量,随着时间延长,硫氟磺酰胺在土壤中的残留量逐渐下降,整个过程呈负指数函数变化,根据试验所得数据计算其在 3 种生境土壤中的降解曲线方程、相关系数以及半衰期 (如表 3)。硫氟磺酰胺在 3 种生境土壤中的降解速率为草坪>荒地>农田,其降解半衰期分别为 7.8、8.2、9.6 d。药后 30 d,硫氟磺酰胺在草坪的消解率为 89.9%,在荒地的消解率为 77.2%,在农田的消解率为 78.2%。结合表 1 硫氟磺酰胺的土壤降解特性与 3 种生境土壤的理化性质间的递变规律不相一致,究其原因可能是多方面的,与土壤的有机质含量、微生物数量及土壤 pH 等因素都有关系,具体原因有待进一步研究。根据国内农药在土壤中的残留期划分标准^[15],半衰期小于 1 个月为易降解农药;半衰期 1~3 个月为较易降解农药;半衰期 3~6 个月为中等残留性农药;半衰期 6~12 个月为较难降解农药;半衰期大于 12 个月为难降解农药。在本试验条件下,硫氟磺酰胺属于易降解类农药。

3 结论

(1) 本方法对分析土壤中硫氟磺酰胺的回收率高及重现性好,适用于土壤中硫氟磺酰胺的残留量测

表 3 硫氟磺酰胺在 3 种土壤中的降解曲线方程

Table 3 Degradation equations of flursulamid in soils

生境类型	降解曲线方程	R	半衰期/d
荒地	$C_t=3.406e^{-0.056\ 3t}$	-0.928 9	8.2
草坪	$C_t=7.851\ 1e^{-0.102\ 5t}$	-0.964 7	7.8
农田	$C_t=4.584\ 8e^{-0.059\ 9t}$	-0.946 9	9.6

定;
(2) 硫氟磺酰胺是一种易降解农药,在土壤中的持效期达 1 周左右;

(3) 硫氟磺酰胺在 3 种生境中降解的半衰期存在差异,在草坪红壤中的消解速度要比农田水稻土、荒地砂土快。原因可能与土壤的有机质含量、微生物数量及土壤 pH 等因素有关。

参考文献:

[1] 中国农业部. 中华人民共和国农业部公告,第 453 号,2005[EB/OL].
[http:// www.agri.gov.cn/ ztl/ zwjy/ t20050418 _357929.htm](http://www.agri.gov.cn/ztl/zwjy/t20050418_357929.htm)
Ministry of agriculture of the people's republic of China Announced, 453rd, 2005 [EB/OL]. [http:// www.agri.gov.cn/ ztl/ zwjy/ t20050418 _357929.htm](http://www.agri.gov.cn/ztl/zwjy/t20050418_357929.htm)

[2] 中国农业部. 中华人民共和国农业部公告,第 499 号,2005[EB/OL].
[http://www.agri.gov.cn/blgg/ t20050509_367513.htm](http://www.agri.gov.cn/blgg/t20050509_367513.htm)
Ministry of agriculture of the people's republic of China Announced, 499rd, 2005[EB/OL]. [http://www.agri.gov.cn/blgg/ t20050509_367513.htm](http://www.agri.gov.cn/blgg/t20050509_367513.htm)

[3] 中国农业部. 中华人民共和国农业部公告,第 574 号,2005[EB/OL].
[http://www.agri.gov.cn/blgg/ t20051123_500719.htm](http://www.agri.gov.cn/blgg/t20051123_500719.htm)
Ministry of agriculture of the people's republic of China Announced, 574rd, 2005[EB/OL]. [http://www.agri.gov.cn/blgg/ t20051123_500719.htm](http://www.agri.gov.cn/blgg/t20051123_500719.htm)

[4] 王以燕,宗伏霖. 防制红火蚁用药及其登记管理初探[J]. 中华卫生杀虫药械,2006,12 (3): 152-154.
WANG Yi-yan, ZONG Fu-lin. Insecticides for controlling *Solenopsis invicta* Buren and its registration management[J]. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides & Equipment*, 2006, 12 (3): 153-154.

[5] 罗礼智. 基于控制我国红火蚁危害的几点思考[J]. 植物保护, 2005, 31 (2): 5-8.
LUO Li-zhi. Considerations and suggestions on managing the red imported fire ant, *Solenopsis invicta* Buren in China[J]. *Plant Protection*, 2005, 31 (2): 5-8.

[6] Dress B M. Considerations for developing and applying individual red imported fire ant mound drenches[M]. Fire Ant Plan Fact Sheet, #037, 2002.

[7] DREES B M. An organic two-step method for imported fire ant control[M]. Fire Ant Plan Fact Sheet #039, 2002.

[8] 罗礼智,覃贵亮,王漫波,等. 应用硫氟磺酰胺毒饵防治红火蚁[J]. 植物保护,2006,32(1):22-27.

LUO Li-zhi, QIN Gui-liang, WANG Man-bo, et al. Controlling the fire ant, *Solenopsis invicta* by N-BPS bait in southern China[J]. *Plant Protection*, 2006,32(1):22-27.

[9] 郑 剑, 张应阔, 钱万红, 等. 硫氟酰胺的合成和药效观察[J]. 医学动物防制, 1997, 13(5): 265-266.

ZHENG Jian, ZHANG Ying-kuo, QIAN Wan-hong, et al. Synthesis of sulfluramid and efficacy[J]. *Chinese Journal of Pest Control*, 1997,13(5): 265-266.

[10] 郑 剑, 张应阔, 钱万红, 等. N-正丁基全氟辛烷磺酰胺的合成及灭蟑药效[J]. 中国媒介生物学及控制, 1997, 8(3): 192-193.

ZHENG Jian, ZHANG Ying-kuo, QIAN Wan-hong, et al. Synthesis of N-Butyl perfluorooctane sulfonamide and its efficacy against cockroaches[J]. *Chinese Journal of Vector Biology and Control*, 1997,8(3): 192-193

[11] 郑 剑, 钱万红, 张应阔. 硫氟酰胺对白蚁的灭效研究[J]. 农药, 1999, 38(10):31-32.

ZHENG Jian, QIAN Wan-hong, ZHANG Ying-kuo, et al. Efficacy of N-Butyl perfluorooctane sulfonamide against termites[J]. *Pesticides*, 1999,38(10):31-32.

[12] 高道蓉, 朱本忠, 李小鹰, 等. 人工合成新药硫氟酰胺防治白蚁的室

内试验[J]. 白蚁科技, 2000,17(1):6-8.

GAO Dao-rong, ZHU Ben-zhong, LI Xiao-ying, et al. The toxic determination to termites with N-Butyl perfluorooctane sulfonamide in laboratory[J]. *Termites Science*, 2000, 17(1): 6-8.

[13] 吴志红, 覃贵亮, 邓铁军, 等. 硫氟磺酰胺毒饵防治红火蚁的应用研究[J]. 中国植保导刊, 2006, 26(4): 40-42.

WU Zhi-hong, QIN Gui-liang, DENG Tie-jun, et al. Study on using Sultropene-Anilide toxic bait against *Solenopsis invicta*[J]. *China Plant Protection*, 2006,26(4):40-42.

[14] 肖明山, 袁会珠, 罗礼智, 等. 硫氟磺酰胺、氟虫腈和苯氧威 3 种饵剂对红火蚁的防效初探[J]. 农药科学与管理, 2006,27(1):10-13.

XIAO Ming-shan, YUAN Hui-zhu, LUO Li-zhi, et al. Primary study on the control effect of Lufuhuangxianan, Fipronil and Fenoxycarb to the fire ants(*Solenopsis invicta*)[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2006,27(1):10-13.

[15] 蔡道基. 农药环境毒理学研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.78-83.

CAI Dao-ji. Agricultural chemicals environment toxicology research [M]. Beijing: China environmental science publishing house, 1999.78-83.