

呋喃丹特性及生物降解研究进展

杜秋红¹, 赵国宇², 李玉梅³, 贾锡云⁴, 王根林³

(1. 黑河市秋盈农业技术服务有限责任公司, 黑龙江 黑河 164300; 2. 黑龙江农垦牡丹江分局双峰农场, 黑龙江 牡丹江 158306;
3. 黑龙江省农业科学院, 黑龙江 哈尔滨 150086; 4. 黑龙江密山市 857 农场, 黑龙江 密山 158322)

摘要: 呋喃丹作为高毒、高残留的氨基甲酸酯类农药, 具有高效、广谱。但是呋喃丹施入土壤后大量残留在水体、土壤及生物体中, 直接威胁人类的生存环境。现对呋喃丹生理生态学特性及其在土壤中的生物降解进行了概述, 为农药生物降解和土壤污染物的修复提供参考。

关键词: 呋喃丹; 特性; 生物降解

中图分类号: S 482.3⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2010)14-0210-03

1 呋喃丹生产及使用现状

农药本身虽具有自然降解的特性。但是由于使用量大, 时间长, 降解周期长。因此, 农药自然界中的累积

和危害已经成为人类亟待解决的问题。

在西方发达国家如美国, 呋喃丹年生产量在 1 万 t 以上, 在我国年生产量也在几千吨左右^[12], 呋喃丹主要用于需求量种子包衣处理。目前我国种衣剂发展较快, 种衣剂需求量和销售量也在逐步递增。1998 年产量在 12 000 t, 推广使用面积在 2 500 万 hm² 以上; 1999 年生产量约 15 000 t, 推广面积 3 250 万 hm² 以上。推广的主要作物有小麦、玉米、水稻、棉花、大豆、油菜、花生、蔬菜等。总产量以每年 20%~30% 速度增长, 至 2005 年全

第一作者简介: 杜秋红(1970-), 女, 本科, 农艺师, 现主要从事农业生产技术推广工作。

通讯作者: 王根林(1971-), 男, 硕士, 高级农艺师, 现主要从事农业教育及管理工作。

收稿日期: 2010-04-10

[J]. Annals of Applied Biology, 1972, 72: 57-263.

[7] Strobel G, Kenfield D. Phytotoxins as potential herbicides [J]. Experientia 1991, 47: 819-826.

[8] Stierle A, Cardellina H, Strobel G. Maurosin, a host-specific phytotoxin from *Alternaria alternata* on spotted knapweed [J]. American Chemical Society Symposium Series, 1989, 439: 53.

[9] Evidente A, Lanzetta R, Capasso R, et al. Putaminoxins B and C from *Phoma putaminum* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(6): 1041-1045.

[10] 中国农业百科全书编辑部. 中国农业百科全书·农药卷[M]. 北京: 农业出版社, 1993: 41-42.

[11] 王明旭, 罗宽. 稗叶枯菌及其毒素的研究[J]. 湖南农学院学报, 1991, 17(1): 34-41.

[12] 高昭远, 于静娥. 菟丝子生物防除—鲁保一号的研究进展[J]. 生物防治通报, 1992, 8(4): 173-175.

[13] 高昭远, 于静娥, 张立洁. 我国利用病原微生物防除杂草研究的回顾与现状[J]. 中国农学通报, 1995, 11(1): 31-34.

[14] 张金林, 董金皋, 樊慕贞, 等. 葱叶枯病菌 *Stemphylium botryosum* 毒素的分离与除草活性研究[J]. 农药学报, 2001, 3(2): 60-66.

[15] 马娟, 徐扩, 董金皋. 灰葡萄孢强除草菌株的筛选与活性物质的组分分析[J]. 菌物学报, 2006, 25(4): 666-673.

Research Status and Prospect of Biopesticide

YANG Heng-you, ZHANG Jian, LIU Jie

(Langfang Polytechnic Institute, Langfang, Hebei 065001)

Abstract: In recent years, ecological environmental pollution was becoming more and more serious with development and use of a large number of chemical herbicides. Biopesticide had less influence on plants, low negative environment effects and high security. So, biopesticide was accord with the development requirement of sustainable agriculture. The usage of micro-organisms or microbial metabolites was an important approach in bioherbicides research and development. This paper specifically described research status of microbial herbicides at home and abroad, we proposed five concrete solutions and look forward to development orientation and prospect of microbial herbicide.

Key words: biopesticide; research status; existing problems; resolving methods

国种农药产量已突破 4 万 t^[3]。已有试验证实, 呋喃丹首步降解途径为氨基甲酸酯键发生水解断裂生成呋喃酚, 其开环产物(分子量为 182): 2-羟基-3-叔丁醇基-苯酚, 属剧毒性。呋喃酚在酸性土壤中半衰期超过 10 个月, 能够随水缓慢迁移, 目前已经在地下水和河流中检测到^[4]。近年来, 我国已严禁其在蔬菜上使用, 并限制施用范围, 禁止注册含有呋喃丹样品的农药, 但是由于农资市场的管理尚未完全规范, 且呋喃丹具有杀虫效果好、见效快、使用方便等特点, 还有相当一部分地区农民仍在温室大棚或田间继续大量使用。

2 呋喃丹的生理学及生态学毒性

呋喃丹纯品为白色无臭结晶, 具有轻微芳香气味, 可溶于苯、丙酮、乙醇、甲醇等多种有机溶剂。呋喃丹在碱性或强酸性下不稳定, pH>10 时氨基甲酸酯键发生断裂, 生成呋喃酚。呋喃丹的光和氧化稳定性较好^[4-5], 可用于水稻、大豆、玉米、高粱等多种作物上。在水田中, 呋喃丹的降解半衰期为 1~2 d, 在旱地土壤中, 降解半衰期在 30~60 d 左右^[6]。呋喃丹较易随水流失, 进入土壤、水体及生物体中, 对人类的健康有直接影响。

作为氨基甲酸酯类农药, 呋喃丹可引起温血动物转氨酶、碱性磷酸酶、葡萄糖-6-磷酸脱氢酶及磷酸果糖激酶等其它种类酶活性的改变, 改变血液循环速度, 使内脏发生代谢能力改变或坏死性改变。

呋喃丹对鸟类的危害也非常严重^[7]。长期给鹌鹑喂饲一定量的呋喃丹, 体重明显低于没有饲喂呋喃丹的对照。饲喂 4 个月后母鹌鹑产蛋小, 产蛋率低, 伴有白壳蛋现象。采用微核试验方法研究克百威及其代谢产物对小白鼠的 DNA 的损伤发现, 3-羟基呋喃丹和亚硝基呋喃丹在动物体内都有强烈的细胞损伤作用^[8]。鹰扑食 1 只食用呋喃丹而死的蚯蚓后会发生二次中毒死亡。1995 年的调查分析结果表明, 由于不法分子的滥捕滥杀及恶意投毒行为时有发生, 有 85% 的鸟类随时面临着呋喃丹的危害^[9]。

呋喃丹在土壤中的残留期较长, 降解半衰期为 1~2 个月, 在土壤中的移动性能较大(水溶解度为 700 mg/L), 在降水量大、地下水位浅的砂土地区易引起对地下水的污染。

3 呋喃丹生物降解研究

呋喃丹在土壤中的半衰期为 3 个月左右^[10]。土壤水分、温度、有机质含量、湿度和 pH 值等环境因子都直接或间接影响着呋喃丹在土壤中的最终归势。以¹⁴C 标记的呋喃丹试验证明, 所分解的¹⁴CO₂ 量与土壤湿度的关系甚密。在水中, 呋喃丹能够直接光解和光氧化, 生成 2-羟基呋喃和呋喃酚, 是水中呋喃丹代谢的主要途

径^[11]。

目前虽已分离出多株可降解呋喃丹的菌株, 但与有机磷类等其它农药相比, 相关研究报道不多。Chaudhry G R 等人分离出来 15 株能够降解呋喃丹的细菌, 并研究了呋喃丹在细菌中的代谢机制^[12], 发现分离菌株中的假单胞菌和产黄菌属能够利用呋喃丹作为碳源, 并通过氧化途径降解目标底物。有试验分离到 1 株呋喃丹降解细菌 CF06, 该菌能够利用呋喃丹作为唯一的碳源和氮源, 通过对羰基和芳香环的开环将其降解, 细胞脂肪酸分析和 16Sr DNA 测序表明, 该菌株属于假单胞菌群。提取菌体质粒并消除后, 发现菌株不能利用呋喃丹作为唯一碳源生长, 将这些质粒重新导入该菌体内, 菌株又重新被赋予了利用呋喃丹作为碳源进行生长的能力^[13]。

Venkateswarlu 等分离到 1 株未鉴定的细菌, 40 d 内能完成对呋喃丹的全部降解, 无残留。Williams 与 Felosot 等分离鉴定了 2 种呋喃丹降解菌, 分别属于放线菌和假单胞菌属。Ramand K 分离到一株能够在 120 h 内完全矿化呋喃丹的节杆菌^[14]。Skams J 等分离到呋喃丹分解细菌 *Achromobacter* sp., 并完成在革兰氏阴性细菌(*E. coli*)中转入克隆水解酶基因及表达^[11]。南京农业大学的武俊、徐剑宏分离得到呋喃丹高效降解菌 CDS-1, 14 h 内对浓度为 100 mg/L 的呋喃丹降解率达到 100%。经鉴定为鞘氨醇单胞菌属, 通过 GC/MS 气质联用分析发现, 呋喃丹的初步降解产物为呋喃酚^[15]。这一结果与 Chaudhry G R 和 Mateen A 报道一致^[16-17]。刘宪华等采用富集培养方法分离得到呋喃丹高效降解菌 AEBL3, 经鉴定为假单胞杆菌, 并进行了相关微生物修复技术研究^[4]。山东农业大学彭香分离得到 1 株副球菌属 YM3, 对呋喃丹降解效果较好, 植物毒理学试验表明, 该分离菌对植株叶片没有致病性^[9]。

4 呋喃丹污染土壤修复研究

Regan 等人研究了使用蘑菇堆肥对氨基甲酸酯农药污染的土壤进行处理^[18]。以西维因、呋喃丹和涕灭威 3 种最具危险性氨基甲酸酯类农药杀虫剂作为试验材料, 从污染物消除的降解动力学方面研究发现蘑菇堆肥分别在 2、12、14 d 内能够有效的将西维因、呋喃丹、涕灭威降解, 远高于灭菌和未灭菌土壤中的呋喃丹的自然降解速度。Parekh 等人在对呋喃丹污染场地进行生物修复的研究中发现, 修复过程中如果添加低浓度的辅料蔗糖, 能够加快优势菌株 C28 对农药的消除, 但添加高浓度的蔗糖却会延长呋喃丹的降解时间, 降解效果明显低于添加低浓度蔗糖处理^[19]。

不同地域, 不同地区, 由于不同的地理气候条件及特定的土壤条件, 导致农药不同种类、以及同一农药同

一品种在同一土壤中的降解、消失规律也各有不同。因此,针对不同地区土壤特点,研究农药在该土壤中的消解时间和消解规律,对于指导农药科学使用,降低农药残留,保护环境具有重要的实际意义。

参考文献

- [1] 王恒祥. 化学农药的现状、发展趋势和对策[J]. 农牧情报研究, 1988(10): 9-13.
- [2] 华小梅, 江希流, 金怡. 用高效菌处理甲胺磷农药废水[J]. 化工环保, 1997, 2(13): 67-70.
- [3] 胡亚军, 金焕贵, 王春荣等. 浅谈黑龙江省大豆种衣剂市场存在问题及应对策略[J]. 种子世界, 2007(7): 31-32.
- [4] 刘宪华, 宋文华, 戴树桂. 呋喃丹降解菌 AEBL3 的筛选及特性研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(11): 743-745.
- [5] 彭香. 呋喃丹 YM3 降解菌的分离鉴定及降解性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2008.
- [6] 吴加伦, 樊德方. pH 和温度对呋喃丹水解速率的影响[J]. 浙江农业大学学报, 1987, 13(1): 78-83.
- [7] Baligar P N, Kaliwal B B. Reproductive toxicity of carbofuran to the Bremia Eantua et al. [J]. Bull. Environ Contac. Toxically, 1980, 24(5): 778-782.
- [8] 刘宝峰, 周培, 陆易通. 克百威及其代谢产物对小鼠 DNA 损伤的研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 609-613.
- [9] Churchill S A, Harper J P, Churchill P F. Isolation and characterization of a Mycobacterium species capable of degrading three- and four- ring aromatic and aliphatic hydrocarbons [J]. Environ Microbiol, 1999, 65(2): 549-552.
- [10] Sliminger P J. Isolation identification and accumulation of acetamidophenol in liquid cultures of the wheat take all biocontrol agent [J]. Applied Mi-

crobiology and Biotechnology, 2001, 54(2): 356-360.

- [11] Javier B F, Acero J L, Real F J. Degradation of carbofuran by using ozone UV radiation and advanced oxidation processes [J]. J Hazard Mater, 2002, 89(1): 51-65.
- [12] Churchill S A, Harper J P, Churchill P F. Isolation and characterization of a Mycobacterium species capable of degrading three- and four- ring aromatic and aliphatic hydrocarbons [J]. Apply Environ Microbiol, 1999, 65(2): 549-552.
- [13] FENG Xiu-hong, OU Li-Tse, Andrew Ogram. Plasmid 2 Mediated mineralization of carbofuran by Sphingomonas sp [J]. Strain CF06 Apply Environ Microbiol, 1997, 63: 1332-1337. Zwillich D. Tentative comeback for bioremediation [J]. Science, 2000, 289(29): 2266-2267.
- [14] Karnes J S, Mulberry W W, Nelson J O et al. Metabolism of carbofuran by a pure bacterial culture [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 1986, 25: 211-217.
- [15] 武俊, 徐剑宏. 假单胞菌 DLL-1 在土壤生物修复中的作用[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4): 365-369.
- [16] Chaudhry G R, Mateen A, Kaskar B et al. Induction of carbofuran oxidation to 4-hydroxycarbofuran by *Pseudomonas* sp. 50432 [J]. FEMS Microbiology Letters, 2002, 214: 171-176.
- [17] Krvashna K R, Philip L L. Biodegradation of lindane, methyl parathion and carbofuran by various enriched bacterial washes [J]. Journal Environ. Sci. Health, Part B, 2008, 43(2): 157-171.
- [18] Kuo W. Aerobic Carbamate Bioremediation Aided by Compost Residual from the Mushroom Industry: Laboratory Studies [J]. Compost Science and Utilization, 1998, 6(1): 16-18.
- [19] Fairbanks B C, Woods L. Eliminations of ATP estimates of microbial biomass [J]. Soil Biology, 1999, 12(2): 16-18.

Research of Carbofuran Characteristic and Biodegradation

DU Qiu-hong¹, ZHAO Guo-yu², JI Xi-yun³, LI Yu-mei⁴, WANG Gen-lin⁴

(1. Qiuying Agricultural Technical Services Limited Company in Heihe, Heihe, Heilongjiang 164300; 2. Shuangfeng Farm of Mudanjiang Branch in Heilongjiang Land Reclamation, Mishan, Heilongjiang 158308; 3. The Seed Company of 857 Farms in Heilongjiang Province, Mishan, Heilongjiang 158322; 4. Heilongjiang Academy of Agriculture and Science, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract: Carbofuran is an nematode carbamate pesticide because of its high efficiently, broad-spectrum, raw materials accessed, simple synthesis, this product was quickly developed in recent decades. When it was applied after the soil, susceptible to leaching directly into the environment, and its cumulative effect was very serious and wide spread in water bodies, soil and organisms, a direct threat to the survival of the human environment. The physiological and ecological characteristics of carbofuran was summarized, in order to provide great theoretical and practical significance in combining with soil microorganisms to repair and solve the problem of residual phytotoxicity.

Key words: carbofuran; characteristic; biodegradation