

恶唑菌酮在土壤中淋溶迁移影响因子研究

李彦文¹, 郭正元², 杨仁斌²

(1 暨南大学环境工程系, 广州 510630; 2 湖南农业环境保护研究所, 长沙 410128)

摘要: 采用土柱淋溶方法研究了恶唑菌酮在土壤中的淋溶迁移影响因子。结果表明: 恶唑菌酮在土柱中的垂直分布随着施药量、降雨量和降雨强度的改变而变化。当施药量从 175 μg 增加到 700 μg 或降雨量从 50 mm 增至 200 mm 时恶唑菌酮的最大淋溶深度随着农药施用量和降雨量的加大而加深; 而随着降雨强度的增大, 恶唑菌酮的最大淋溶深度减小。不同表面活性剂污染对恶唑菌酮在土壤中的淋溶迁移有显著影响, 但作用结果不同。在实验浓度下阴离子和非离子表面活性剂污染对恶唑菌酮的淋溶迁移有促进作用, 而阳离子表面活性剂污染则会阻滞恶唑菌酮的淋溶迁移。

关键词: 柱淋溶; 表面活性剂; 恶唑菌酮; 污染土壤

中图分类号: X592; S482

恶唑菌酮 (Famoxadone) 是美国杜邦公司近年开发的一种作用方式新颖的、高效的广谱性恶唑啉酮类杀菌剂, 广泛用于防治果树、蔬菜等作物的白粉病、锈病、颖枯病、霜霉病、疮痂病等病害, 我国已引进并将推广使用^[1-2]。目前关于恶唑菌酮在环境中的迁移国内还没有报道, 本文采用模拟土柱淋溶法研究了施药量、降雨和表面活性剂对恶唑菌酮在土壤中迁移的影响, 为全面了解恶唑菌酮的环境安全性, 预测及评价恶唑菌酮对地下水的危害程度提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

恶唑菌酮: 标准品纯度≥99.6% (美国杜邦公司提供), 白色絮状物, 性质见表 1; 3 种不同性质表面活

性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和吐温 80 (Tween-80) 均为分析纯, 分别代表阴离子、阳离子和非离子型表面活性剂; 丙酮, 分析纯; 甲苯, 色谱纯。

表 1 恶唑菌酮基本性质

Table 1 Basic characteristics of famoxadone

相对分子量	正辛醇-水分 配系数 (K_{ow})	水溶解度 (mg/L)	蒸气压 (Pa)
374.4	4.8	0.111	6.4×10^{-7}

土样: 采集 0~20 cm 深度的耕作层红黄泥土壤, 风干后过 20 目筛, 土壤理化性质见表 2。

表面活性剂污染土壤制备: 称取红黄泥土壤样品

表 2 土壤理化性质

Table 2 Physico-chemical properties of the soil tested

土壤名称	pH	有机质 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	土壤机械组成(g/kg)		
				砂粒	粉粒	黏粒
红黄泥	4.80	14.3	8.7	331.0	270.0	291.0

于烧杯中, 加入表面活性剂溶液, 搅拌均匀, 自然干燥, 重新研磨, 过 20 目筛。按上述方法制成 SDBS、CTAB、Tween-80 污染土壤, 表面活性剂含量均为 200 mg/kg。

实验用仪器主要包括: BT01 型蠕动泵 (北京产), Agilent 6890N 型气相色谱仪 (Ni^{63} 微池电子捕获检测

器), LD4-2 型离心机, SHZ-2AS 型恒温振荡器, 玻璃淋溶柱 30 cm × 3 cm (i.d.)。

1.2 实验设计

分别进行不同恶唑菌酮施用量、降雨量与降雨强度及表面活性剂对土壤中恶唑菌酮淋溶迁移影响的试验。

①基金项目: 农业部农药登记中美合作基金项目 (2003003) 资助。

作者简介: 李彦文 (1973—), 女, 湖南长沙人, 硕士, 工程师, 主要从事环境污染分析。E-mail: edou6033@163.com

采用干土法进行淋溶柱填装，在淋溶柱下部填少量玻璃棉，上填入1 cm高的石英砂通过漏斗向柱体中填装供试土壤，轻轻敲打，使其均匀密实，制成均质土柱，土柱高度为20 cm，土壤体积质量（容重）约为 1.10 g/cm^3 。蒸馏水预饱和土柱，静置平衡3天。在制备好的土柱表面施恶唑菌酮。施药后在土柱表面均匀铺一层石英砂，再盖上一层滤纸进行淋溶。土柱中铺垫滤纸和石英砂的作用有：均匀分配水量到土层表面；保证土柱及时排水，防止上层滞水面的形成；防止淋溶过程中土粒流出。然后根据实验设计用蒸馏水进行淋溶，蠕动泵控制淋溶速度。淋溶时保持土柱垂直，土柱外部包裹锡箔纸，下部用棕色玻璃瓶接收淋溶水，以减少恶唑菌酮降解。淋溶结束后静置1 h，将土样小心取出，按不同深度分段（0~2、2~5、5~8、8~11、11~15、15~20 cm），测定各土层段以及淋出水中的恶唑菌酮含量。具体实验设计为：

（1）不同恶唑菌酮施用量试验：各土柱上的施药量分别为175、350、750 μg ，用相当于200 mm降水量的蒸馏水进行淋溶，控制淋溶速率为0.2 ml/min（约4滴/min）。

（2）降雨量和降雨强度试验：土柱上施药量均为350 μg 。不同降雨量试验即分别用相当于50、100、200 mm的降雨进行淋溶，其淋溶时间分别为3、6、12 h，淋溶速率和淋溶强度均为0.196 ml/min和16.67 mm/h。不同降雨强度即淋溶强度试验为固定降雨量200 mm，降雨强度分别为8.34、16.67、33.34 mm/h，即相应的淋溶速率为0.098、0.196、0.392 ml/min，相应的淋溶时间为24、12、6 h。

（3）表面活性剂试验：采用制备的表面活性剂污染土壤制成土柱，各土柱施药量均为350 μg ，用相当于200 mm降水量的蒸馏水进行淋溶，淋溶速率控制为0.196 ml/min。

1.3 测定方法

土壤中恶唑菌酮含量测定：称取10 g土壤样品于150 ml具塞锥形瓶中，加入30 ml丙酮，振荡提取1 h，减压过滤，5 ml丙酮洗涤残渣，合并滤液，浓缩至0.5 ml，用弗罗里硅土层析柱净化，用甲苯/丙酮（V/V = 95/5）进行淋洗，收集30 ml淋洗液，将淋洗液转移至旋转蒸发器中，在40℃下浓缩至近干，氮气流吹干，重蒸甲苯定容至10 ml，气相色谱测定。

水中恶唑菌酮含量测定：将淋出水全部转移至分液漏斗，向其中加入50 ml环己烷-乙酸乙酯（V/V = 1:1），振摇5 min，静置分层，收集上层有机相，下层水相用40 ml环己烷-乙酸乙酯萃取2次，每次20 ml，

合并有机相并浓缩至近干，用甲苯定容至5 ml，气相色谱测定。

气相色谱测定条件：Agilent 6890 N型气相色谱仪（ECD），进样口温度：300℃；HP-5毛细管柱（30 m $\times$ id 0.32 mm $\times$ 0.25 μm ，Phenyl Methyl Siloxane），柱温：290℃；检测器温度：300℃；载气：高纯氮气；载气流速：5 ml/min；尾吹流量：50 ml/min；进样量1 μl 。在此条件下土、水样品中恶唑菌酮的最低检出限和测定回收率分别为 $9.6 \times 10^{-3}\text{ mg/kg}$ 、 $13.4 \times 10^{-4}\text{ mg/L}$ 和84.6%、90.13%，

2 结果与讨论

2.1 施药量对恶唑菌酮淋溶的影响

表3为不同施药量下各土柱淋溶后恶唑菌酮的含量分布。从表3可以看出：恶唑菌酮淋溶最大深度从175 μg 时的2~5 cm处到700 μg 时的11~15 cm处，随着恶唑菌酮的施用量增大，土层中可供淋溶的恶唑菌酮量也增大，淋溶深度也随之增大，恶唑菌酮在土层中的淋溶深度与其用量呈正相关关系。因此，为减少和防止恶唑菌酮对地下水的污染，应尽量减少恶唑菌酮的用量。

表3 不同施药量下恶唑菌酮在土柱中的分布（ μg ）

Table 3 Vertical distribution in soil column of famoxadone different in application rate

土层深度（cm）	175 μg	350 μg	700 μg
0~2	158.74	177.45	189.40
2~5	8.37	137.88	253.25
5~8	ND	30.11	176.74
8~11	ND	5.02	21.75
11~15	ND	ND	6.57
15~20	ND	ND	ND
淋出水	ND	ND	ND

注：ND表示未检出，下同。

2.2 降雨量和降雨强度对恶唑菌酮淋溶的影响

降雨和灌溉是农药在土层中下渗的动力学因素，降雨和灌溉水量的多少直接影响着土层中的渗水量，降雨和灌溉后农药下渗的数量与下渗深度是评价农药对地下水污染状况的两个主导因素^[4]。由表4可以看出，降水量愈大，恶唑菌酮在土层中的淋溶深度越大，出现浓度最高值的土层深度也越大，两者呈正相关关系；而随着降雨强度的增大，恶唑菌酮的最大下渗深度减小，恶唑菌酮浓度最高值出现的土层深度减小，这可能是由于恶唑菌酮的水溶性很低，吸附性很强，

表 4 不同降雨量和降雨强度下恶唑菌酮在土柱中的含量 (μg (百分率))

Table 4 Effects of rainfall and precipitation intensity on vertical distribution of famoxadone in the soil column

土壤深度 (cm)	降雨量 (mm)			降雨强度 (mm/h)		
	50	100	200	8.34	16.67	33.34
0~2	269.50 (77.00%)	240.13 (68.61%)	177.45 (50.70%)	122.47 (34.99%)	177.45 (50.70%)	201.00 (57.43%)
2~5	44.23 (12.64%)	65.42 (18.69%)	137.88 (39.39%)	158.29 (45.23%)	137.88 (39.39%)	102.53 (29.29%)
5~8	ND	5.10 (1.46%)	10.87 (3.11%)	30.80 (8.80%)	10.87 (3.11%)	14.33 (4.09%)
8~11	ND	ND	ND	3.40 (0.97%)	ND	ND
11~15	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15~20	ND	ND	ND	ND	ND	ND
淋出水	ND	ND	ND	ND	ND	ND

从土壤中解析出来的过程相对缓慢,而降水强度大,水的渗透速率大,恶唑菌酮没有经过充分淋溶,因此淋溶深度降低。

2.3 表面活性剂对恶唑菌酮淋溶的影响

从图 1 可以看出表面活性剂的种类不同对恶唑菌酮的淋溶迁移影响不同,与对照土柱相比,在 SDBS 污染土柱中,恶唑菌酮淋溶下渗至 15~20 cm,其最大含量层下移至 2~5 cm;在 Tween-80 污染土柱中恶唑

菌酮的下渗强度也有明显增大;但在 CTAB 污染土柱中恶唑菌酮的最大下渗深度仅为 2~5 cm 土层,大部分恶唑菌酮沉积在土柱的表层。农药本身的理化性质,特别是农药的水溶性是农药在土壤中迁移性能的决定因素,一般来说水溶性越大,农药的淋溶迁移就越强。在淋溶过程中,阴离子和非离子表面活性剂在水的作用下会产生大量的胶团,这些胶团对土壤有机质和疏水性的农药均有增溶作用^[5-7]。增溶作用一方面使土壤颗粒表

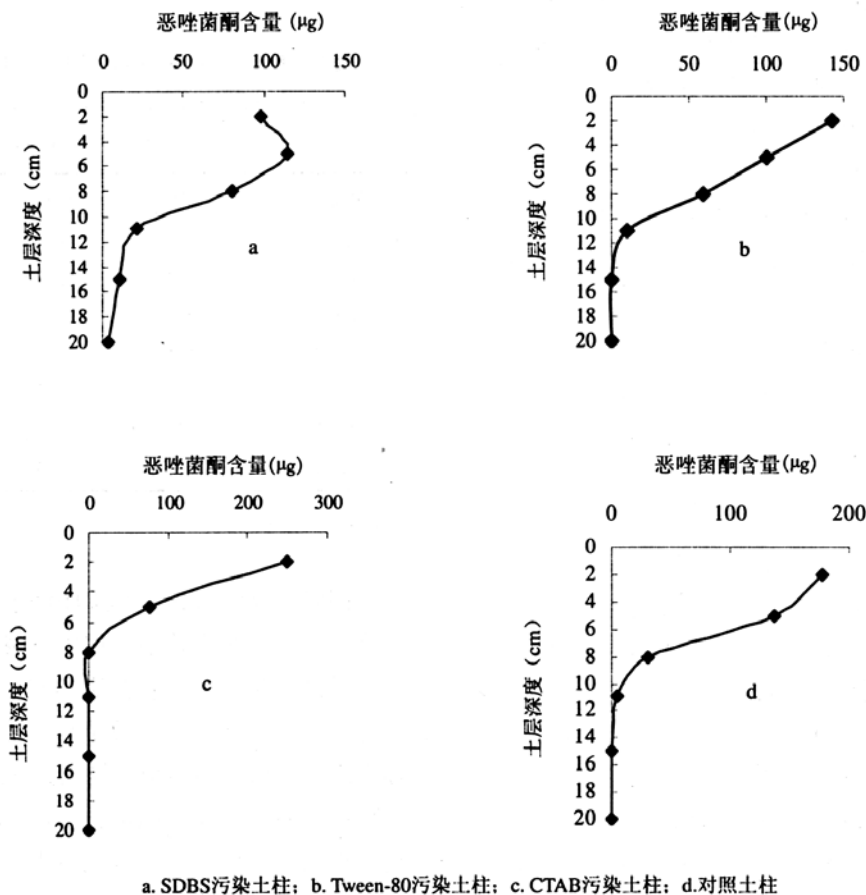


图1 恶唑菌酮在表面活性剂污染土柱中的纵向分布

Fig. 1 Vertical distribution of Σ famoxadone in the surfactant modified soil column

面和内部的有机质溶出进入水相，使土壤对恶唑菌酮的吸附作用减弱，另一方面也增大了疏水性农药恶唑菌酮在水中的溶解度，因此两者的作用表现为阴离子和非离子表面活性剂对恶唑菌酮吸附有洗脱作用，其在土壤中迁移性增强；而阳离子表面活性剂由于可以与土壤中的无机阳离子进行置换，置换后表面活性剂的亲水基团被土壤吸附，它的疏水基团反过来又可与恶唑菌酮的疏水基团键合，同时表面活性剂被吸附又增加了土壤有机质的含量，这些作用的结果使土壤的疏水性增强，土壤从水中吸附疏水性有机污染物的能力大大加强^[8]，表现为恶唑菌酮在阳离子表面活性剂的作用下被富集和固定在土壤表层，从而阻滞了恶唑菌酮的迁移^[9-10]。从环境污染治理方面讲，我们可以利用表面活性剂对恶唑菌酮环境行为的影响，进而对恶唑菌酮污染土壤进行修复^[11-12]。

3 结论

尽管恶唑菌酮在土壤中的滞留性较强，但农药的原始沉积量、降雨量、降雨强度及共存的其他环境污染物显著影响其土壤中的淋溶和迁移，因此恶唑菌酮对环境的潜在危险依然存在，应给予关注。

参考文献：

- [1] 亦冰. 新颖杀菌剂霜脲氰/恶唑菌酮的开发及作用特性. 世界农药, 2001, 23 (5): 47-48, 12
- [2] 赖以飞. 作用方式新颖的广谱杀菌剂: DPX-JE874. 世界农药, 1997, 19 (5): 35, 63-65
- [3] 蔡道基, 龚瑞忠. 化学农药环境安全评价试验准则. 北京: 国家环保总局, 1989
- [4] 薛南冬, 杨仁斌. 丙硫克百威在几种土壤中的迁移和降解研究. 土壤学报, 2003, 40 (1): 130-135
- [5] 李克斌, 刘惠君, 马云, 张雍, 刘维屏. 不同类型表面活性剂在土壤上的吸附特征比较研究. 应用生态学报, 2004, 15 (11): 2067-2071
- [6] Sanchez-Camazano M, Gonzalez-Pozuelo JM, Sanchez-Martin MJ, Crisanto T. Adsorption and mobility of acephate in soils. Ecotoxicology and Environment Safety, 1994, 29: 61-69
- [7] 戴树桂, 董亮, 王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为. 中国环境科学, 1999, 19 (5): 392-396
- [8] Wagner J, Chen H, Brownawell BJ, Westall JC. Use of cationic surfactants to modify soil surface to promote sorption and migration of hydrophobic organic compounds. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 231-237
- [9] Jafvert CT. Sediment and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate): Partition of PAH compounds among phases. Environ. Sci. Technol., 1991, 25: 1039
- [10] Sanchez-Camazano M, Arienzo M, Sanchez-Martin MJ, Grisanto T. Effect of different surfactants on the mobility of selected non-ionic pesticides in soil. Chemosphere, 1995, 31 (8): 3793-3801
- [11] 陈宝梁, 朱利中, 林斌, 陶澍. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚. 土壤学报, 2004, 41 (1): 148-151
- [12] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 盛光遥. 有机粘土矿物对环境修复的研究进展. 环境化学, 1997, 16 (1): 1-14

Factors Affecting Transferability of Famoxadone in Soil

LI Yan-wen¹, GUO Zheng-yuan², YANG Ren-bin²

(¹ Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510630, China;

² Hunan Institute of Agricultural Environment-Protection, Changsha 410128, China)

Abstract: Factors affecting transferability of famoxadone in soil were studied with the soil column leaching method. Results showed that vertical distribution of famoxadone in the soil column varied with pesticide application rate, rainfall, precipitation intensity. The maximal leaching depth of famoxadone in the soil increased with application rate and rainfall when they were in the range from 175 μg to 700 μg and from 50 mm to 200 mm, respectively, but decreased with precipitation intensity. Surfactant contamination of the soil could affect transferability of famoxadone in the soil dramatically. Anionic surfactant (SDBS) and nonionic surfactant (Tween-80) could promote transfer of famoxadone, while cationic surfactant (CTAB) prevent using the experimental concentrations.

Key words: Column leaching, Surfactant, Famoxadone, Contaminated soil