

唑螨酯在土壤中的降解及淋溶特性^①

段亚玲, 李景壮, 王睿, 廖朝选, 杨一, 陈恺, 杨鸿波*, 谭红

(贵州省分析测试研究院, 贵阳 550002)

摘要:为研究唑螨酯在环境中的行为特性,采用室内模拟试验方法,研究了唑螨酯在土壤中的降解及淋溶特性,通过降解半衰期和比移值 R_f 来评价其在土壤环境中的安全性。结果表明:唑螨酯在3种土壤中的降解符合一级动力学方程,好气条件下,在黄壤、水稻土和石灰土的降解半衰期分别为81.5、96.3和84.5 d,唑螨酯在水稻土中较难降解,在黄壤和石灰土中中等降解;厌气条件下的半衰期分别为154.0、56.3和43.3 d,水稻土和石灰土中中等降解,黄壤中较难降解。唑螨酯在黄土、水稻土和石灰土中比移值 R_f 均为0.083,唑螨酯在3种土壤中均不移动,正常条件下不会对地下水造成污染。综上所述,唑螨酯在土壤环境中具有较强的稳定性,因此应严格掌握其使用量和使用时期,同时建议加强对唑螨酯残留的跟踪监测。

关键词: 唑螨酯; 淋溶; 降解; 土壤

中图分类号: O657.73; X132 文献标识码: A

唑螨酯(fenpyroximate)化学名称为(*E*)- α -(1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-基亚甲基氨基-氧)-对甲苯甲酸特丁酯,分子式为 $C_{24}H_{27}O_4N_3$,是日本农药株式会社在1985年开发、1991年商品化的苯氧基吡唑类杀螨剂,具有很强的选择性,尤其是对植食性螨类有很强的毒性,而对昆虫和动物体寄生螨类和土壤中螨类则表现出低毒或没有毒性。唑螨酯在我国登记适用作物是苹果和柑桔,主要防治红叶螨、全爪螨和其他植食性螨类,速效性好,持效期较长^[1-4]。目前国内对于唑螨酯的研究主要有苹果、柑桔、茶叶和土壤中残留量的检测^[5-7],唑螨酯田间防治试验^[8],唐美珍^[9]研究了唑螨酯的水解特性,徐珍等^[10]研究了唑螨酯对土壤呼吸作用和过氧化氢酶活性影响的相关研究,赵亚洲等^[11]研究了唑螨酯的水中光解特性。该类药物在使用和生产过程中会通过大气传输、动物排泄等途径进入土壤多介质环境中,对土壤生物造成危害,甚至通过迁移等途径进入水环境和生物体,给生物安全与健康带来负面的影响。但是,其在土壤环境中的环境行为还未引起人们的重视。因此,研究其在土壤中的环境行为具有重要的意义。本文根据《化学农药环境安全评价试验准则》^[12]的要求,研究了唑螨酯原药在

土壤降解及其淋溶特性,对该药使用后对生态环境的安全性进行了评价,同时为唑螨酯的安全合理使用及登记提供了相应的生态环境资料和科学依据。

1 材料与方法

1.1 药剂及试剂

唑螨酯(96.07%,国家农药质检中心,北京)。乙腈(色谱纯, Honeywell)。

标准母液及标准工作溶液的配制:准确称取0.1041 g 纯度为96.07%的唑螨酯于小烧杯中,加入甲醇将其定量转至100 ml容量瓶中,定容至刻度线,即配得浓度为1 000.0 mg/L的唑螨酯甲醇储备液。吸取不同体积的母液,以甲醇为溶剂,配制浓度为0.1、0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0和50.0 mg/L的唑螨酯标准溶液系列。

1.2 主要仪器设备

Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),DAD 检测器、自动进样器、化学工作站,Thermo scientific ODS HYPERSIL,4.6×100 mm,5 μ m;SHZ-III循环水真空泵(上海亚荣生化仪器厂);RE-2000A 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);HY-8 调速多用

基金项目:黔科中引地[2016]4001号、黔科合院地合[2012]7003号、黔科合外G字[2015]7001号、黔科合支撑[2016]2578-2号、黔科院J合字[2014]14号、黔科院J合字[2015]09号、黔科院J合字[2016]16号、黔科院J合字[2014]02号、贵州茶叶品质高质化技术与信息化合作研究(2015DFA41280)和西南地区典型茶园环境污染检测与评价项目(2010DS700124-KF1708)资助。

* 通讯作者(hbyang@gzata.cn)

作者简介:段亚玲(1985—),女,云南宣威人,硕士,工程师,主要研究方向为农药安全评价研究。E-mail: duanyaling2006@163.com

振荡箱(常州国华电器有限公司);DT500A 电子天平(常熟意欧仪表有限公司, $d = 0.01$ g), Al204 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司, $d = 0.0001$ g); 移液枪(Thermo Electron)。

1.3 供试土壤

试验以黄壤、石灰土、水稻土作为供试土壤,其中黄壤采于贵州省清镇市中八茶园;水稻土采于贵州省平坝县稻田;石灰土采于贵州省关岭县花江旱地。土壤样品采集后,摊成 2 cm 厚的薄层,间断地压碎、翻拌,拣出碎石、砂砾及植物残体等杂质,置于室温自然晾干后,磨碎过 2 mm 筛,4℃ 冰箱保存备用。土壤理化性质见表 1。

表 1 土壤理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

土壤类型	pH	有机质含量(g/kg)	黏粒含量(< 0.01mm)(%)	阳离子交换量(cmol/kg)
黄壤	5.32	5.80	73.0	5.36
石灰土	7.60	77.49	39.0	33.38
水稻土	6.58	44.20	56.6	15.86

1.4 试验方法

1.4.1 啞蝓酯土壤降解试验 1) 土壤预培养。分别称过 1 mm 筛的不同类型的土壤(黄土、水稻土和石灰土)20.0 g(干重,准确至 0.1 g)于 250 ml 锥形瓶中,加水调节至田间持水量的 40%,用棉塞将瓶口塞紧,置于(25±1)℃条件下,黑暗、避光预培养 2 周。

2) 好气条件下降解试验。分别向预培养后的土壤加入 1 000 mg/L 的啞蝓酯溶液 200 μl,待溶剂挥发后摇匀,加水调节至土壤饱和持水量的 60%,塞上棉塞,置于(25±1)℃黑暗的恒温培养箱中培养。每种土壤均需设置 12 个平行样品,试验过程中定期取样分析。培养过程中及时调节瓶内水分含量,以保持原有持水状态。

3) 积水厌气条件下降解试验。分别向预培养后土壤加入 1 000 mg/L 的啞蝓酯溶液 200 μl,待溶剂挥发后摇匀,沿壁轻轻加入 50 ml 水,使土壤表面约有 1 cm 的水层,塞上棉塞,置于(25±1)℃黑暗的恒温培养箱中培养。每种土壤均需设置 12 个平行样品,试验过程中定期取样。培养过程中及时调节瓶内水分含量,以保持原有持水状态。

1.4.2 啞蝓酯淋溶试验 称取过 0.25 mm 筛的不同类型土壤(黄壤、水稻土和石灰土)于烧杯中,用纯水调成泥浆状,涂布于 20 cm × 7 cm 玻璃板上,土层厚度控制在 1.0 mm 左右。涂布好的土壤薄板晾干后,

于薄板底部中心 1.5 cm 处,用微量进样针吸取浓度为 1 000 mg/L 的啞蝓酯溶液 10.0 μl,点样量为 10 μg,待溶剂挥发后,放在装有纯水的层析槽(液面高度 0.5 cm)中展开,至展开剂到达薄板 19.5 cm 处停止,然后晾干,将薄板上的土壤按等距离分成至少 6 段,分别测定各段土壤中的农药含量及其在薄板上的分布,每种土壤重复 3 次。将土壤刮至 100 ml 三角瓶中,加入 20 ml 乙腈振荡提取 30 min,抽滤,5 ml 乙腈洗涤残渣,合并提取液,于旋转蒸发仪上浓缩至干,加入 2.0 ml 乙腈充分溶解后,过 0.45 μm 有机滤膜, HPLC 定量分析。

1.5 分析方法

1.5.1 样品前处理 好气条件下的土壤样品:取样后加入 50 ml 甲醇,振荡提取 30 min(190 r/min),静止后过 0.45 μm 有机滤膜, HPLC 定量分析。积水厌气条件下的土壤样品:取样后抽滤,将水和土壤样品分开,水样直接过 0.45 μm 的水系滤膜,土壤样品按照好气条件下的土壤样品进行处理后, HPLC 测定。

土壤淋溶试验样品:将土壤刮至 100 ml 三角瓶中,加入 20 ml 甲醇振荡提取 30 min,抽滤,5 ml 甲醇洗涤残渣,合并提取液,于旋转蒸发仪上浓缩至干,加入 2.0 ml 乙腈充分溶解后,过 0.45 μm 有机滤膜, HPLC 定量分析。

1.5.2 仪器条件 色谱柱: Thermo scientific ODS HYPERSIL, 4.6×100 mm, 5 μm; 流动相: 乙腈/水(90/10, v/v); 检测器: DAD 检测器; 测定波长: 260 nm; 柱温: 30℃; 流速: 1.0 ml/min; 进样量: 10 μl。

1.5.3 添加回收率的测定 分别称取过 2 mm 筛 20 g(土壤降解试验用土)和过 0.25 mm 筛 1.0 g(土壤淋溶试验用土)土壤(黑土、红土和水稻土),添加一定量的啞蝓酯溶液,使添加浓度为 1.0 和 10.0 mg/kg,按照 1.5.1 进行样品前处理,在 1.5.2 仪器条件下分析测定,测定啞蝓酯在土壤中的添加回收率及相对标准偏差(RSD),每个浓度 5 个平行。

1.6 数据处理

对啞蝓酯土壤降解试验数据用一级动力学方程拟合,通过 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 和 $t_{1/2} = \ln 2/k$, 计算半衰期,其中 C_0 (mg/L)为农药初始质量浓度, C_t (mg/L)为 t 时农药质量浓度, k (d⁻¹ 或 h⁻¹)为降解速率常数, t (d 或 h)为培养时间, $t_{1/2}$ (d 或 h)为半衰期。

各段土壤中供试品含量在薄板上的分布按下式计算: $R_f = L/L_{max}$, 式中: L 为最高浓度段的中心至点样点的垂直距离(mm 或 cm); L_{max} 为点样点至前沿的距离(mm 或 cm)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与线性范围

分别量取不同体积的母液, 配制浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 和 50.0 mg/L 的唑螨酯标准溶液系列, 以唑螨酯的质量浓度为横坐标(x), 响应的峰面积为纵坐标(y)进行线性回归。结果表明: 唑螨酯在 0.1~50 mg/L 范围内具有良好的线性关系, 标准曲线方程为: $y = 25.736x - 0.0981$, $R^2 = 0.9999$ 。此条件下唑螨酯的保留时间约为 2.1 min, 标样色谱图见图 1, 分析方法的最小检出量(LOD)为 1.0×10^{-10} g。

2.2 方法的准确度和精密度

方法的准确度和精密度通过添加回收率和变异系数来表示^[13]。土壤降解试验中, 分别称取一定量 (20 g) 土壤, 添加一定量的唑螨酯溶液, 使添加浓度为 1.0 和 10.0 mg/kg, 每个浓度 5 个平行, 测定土壤中样品平均回收率范围为 100.3%~101.8%, 变异系数为 2.0%~4.0%, 土壤中最低检测浓度(LOQ)为 0.5 mg/kg。淋溶试验中, 分别称取 1.0 g 土壤分别添加一定量唑螨酯标准溶液, 使添加浓度分别有 1.0~10.0 mg/kg, 每个浓度 5 个平行, 测得唑螨酯的平均添加回收率为 89.5%~96.8%, 变异系数为 2.4%~7.7%, 土壤中最低检测浓度(LOQ)为 1.0 mg/kg, 方法准确度和精密度符合农药残留分析要求^[14]。

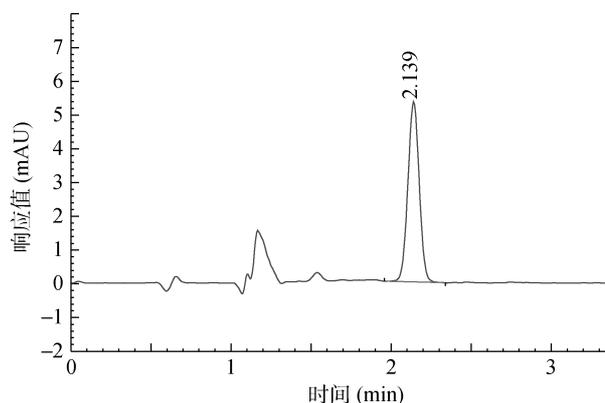


图 1 1 µg/ml 唑螨酯标样色谱图

Fig.1 Standard chromatogram of Fenpyroximate at 1 µg/ml

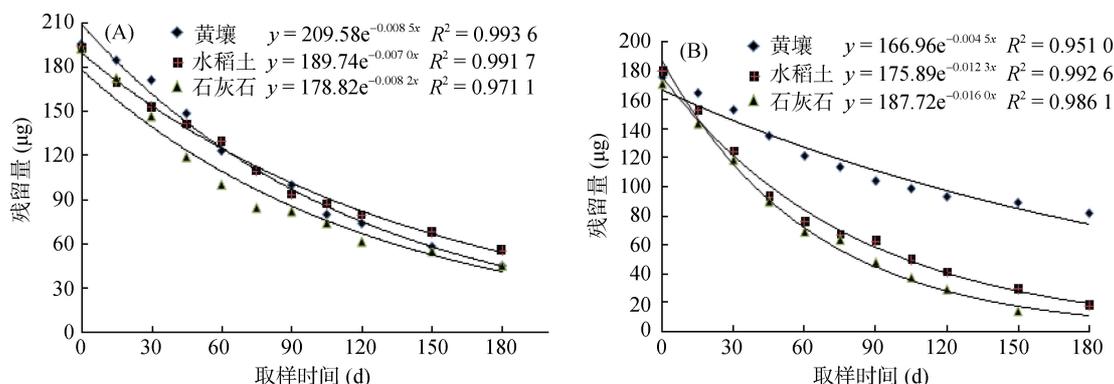
2.3 唑螨酯在土壤中的降解

土壤是农药在环境中的“贮藏库”和“集散地”, 农药在土壤中的降解作用是农药消解的重要途径之一, 它对农药的药效及对环境的影响都起着重要作用。本文在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下测定了唑螨酯在黄壤、水稻土、石灰土中的土壤降解性(表 2、图 2)。好气条件下, 唑螨酯在黄壤、水稻土和石灰土的降解半衰期分别为 81.5、96.3 和 84.5 d, 唑螨酯在黄壤和石灰土中中等降解, 在水稻土中较难降解; 积水厌气条件下的半衰期分别为 154.0、56.3 和 43.3 d, 唑螨酯在水稻土和石灰土中中等降解, 在黄壤中较难降解。唑螨酯在 3 种供试土壤中的降解动态均能较好地遵循一

表 2 唑螨酯在土壤中的降解动力学参数

Table 2 Degradation kinetic parameters of fenpyroximate in tested soils

试验条件	土壤类型	降解动力学方程	R^2	半衰期 (d)
好气条件	黄壤	$y = 209.58e^{-0.0085x}$	0.9936	81.5
	水稻土	$y = 189.74e^{-0.0070x}$	0.9917	96.3
	石灰土	$y = 178.82e^{-0.0082x}$	0.9711	84.5
厌气条件	黄壤	$y = 166.96e^{-0.0045x}$	0.9510	154.0
	水稻土	$y = 175.89e^{-0.0123x}$	0.9926	56.3
	石灰土	$y = 187.72e^{-0.0160x}$	0.9861	43.3



(A. 好气条件; B. 厌气条件)

图 2 唑螨酯的降解动态曲线

Fig. 2 Degradation dynamic curves of fenpyroximate

级动力学方程,好气条件下其降解速率次序为:石灰土>水稻土>黄壤,3种土壤中的降解差异不大,在水稻土和黄壤中的降解趋势基本一致。积水厌气条件下其降解速率次序为:水稻土>石灰土>黄壤,水稻土和石灰土中的降解半衰期差别不大,在黄壤中的降解相对较缓慢。水稻土和石灰土积水厌气条件下的降解比好气条件下要快很多,但是红土却相反,积水厌气条件下的降解更缓慢,因此应该避免该药在土壤类型为黄壤的农田中使用。

农药在土壤中消失的重要途径是微生物降解、光化学降解和水解。避光条件下,农药在土壤中的降解主要有两个方面的作用:农药在土壤中的化学降解;微生物降解^[16]。结合啞蝻酯水解^[7]与本试验土壤降解试验结果可知,啞蝻酯在土壤中的降解以生物降解作用为主。一般来说,农药在土壤中的降解与土壤有机质含量及其 pH 等因素有关^[17]。土壤有机质含量高,则有利于土壤微生物的生存与繁殖,农药生物降解作用随之增强;土壤 pH 主要影响农药在土壤环

境中的水解作用。在本试验中,好气条件下水稻土、石灰土和黄壤土的降解速率基本一致,说明此条件下有机质含量的高低和土壤的 pH 对土壤的降解速率影响不大。而积水厌气条件下,黄壤中的降解却缓慢了许多,其降解半衰期约是好气条件下的两倍,说明积水厌气条件下土壤 pH 对其降解速率影响较大。

2.4 啞蝻酯的淋溶特性

农药在土壤中的移动性是评价其对地下水污染风险的重要指标。土壤薄层层析是利用土壤为载体,以水为流动相,模拟自然条件下农药在土壤中的相对移动速率。通过薄层层析法测定啞蝻酯在黄壤、水稻土和石灰土中的迁移能力,测定结果见表 3。结果表明:当展开剂达到薄层板前沿 19.5 cm 时,啞蝻酯在 3 种土壤薄层板中各段均有检出,但主要分布 0~3 cm 土壤层,啞蝻酯在 3 种土壤中的比移值 R_f 均为 0.083,参照农业部《化学农药环境安全评价试验准则》^[12]中对农药移动性等级划分标准,啞蝻酯在黄壤、水稻土和石灰土中的移动能力均为不移动。

表 3 啞蝻酯在不同土壤薄层中的分布
Table 3 Distribution of fenpyroximate in different thin layers in tested soils

样品类型	重复	每段土壤中含量(μg)						R_f 值	移动等级
		0~3 cm	3~6 cm	6~9 cm	9~12 cm	12~15 cm	15~18 cm		
黄壤	1	6.174	0.318	0.181	0.343	0.138	1.518	0.083	不移动 (V 级)
	2	6.529	0.305	0.280	0.297	0.132	1.406		
水稻土	1	5.184	0.764	0.480	0.496	0.903	0.307	0.083	不移动 (V 级)
	2	5.239	0.730	0.464	0.482	0.890	0.229		
石灰土	1	8.349	0.248	0.257	0.233	0.110	0.101	0.083	不移动 (V 级)
	2	8.259	0.206	0.246	0.221	0.172	0.108		

一般来说,农药性质和土壤理化性质都能影响农药在土壤中的淋溶与迁移,而土壤有机质含量以及农药性质是影响农药在土壤中淋溶及迁移的主要因素,孔德洋等^[15]研究结果表明,农药的水溶性越大,其在土壤中的吸附性越弱,淋溶性越强。水溶性大的农药淋溶作用较强,更有可能进入深层土壤而造成对地下水的污染,啞蝻酯的水溶性较差,很难通过淋溶作用进入地下水而造成地下水的污染,这与研究结果一致。赵亚洲等人^[11]研究啞蝻酯在水中光解,结果表明啞蝻酯在水中的光解半衰期小于 2.5 h,属于易降解农药;唐美珍^[9]研究了啞蝻酯的水解特性,结果表明:pH 10 时的水解速率最慢,半衰期为 10.7 d, pH 7 时 7.8 d, pH 4 时半衰期仅为 5.0 d。啞蝻酯在用蒸馏水所配缓冲溶液中的水解速率与在河水中的水解速率相似,说明河水中的其他无机离子和腐殖质对啞蝻酯的水解影响很小。总之啞蝻酯在 3 种土壤中不移

动,且易光解和水解,所以啞蝻酯对水环境风险非常小。但进入土壤环境后,在环境中降解相对缓慢,对土壤环境存在一定的风险性。

3 结论

1) 啞蝻酯在土壤中的降解规律符合一级动力学方程。好气条件下,在黄壤、水稻土和石灰土中的降解半衰期分别为 81.5、96.3 和 84.5 d;其降解速率次序为:水稻土>石灰土>黄壤;厌气条件下的降解半衰期分别为 154.0、56.3 和 43.3 d,其降解速率次序为:石灰土>水稻土>黄壤。在水稻土和黄壤中的降解速率差别不大。在 3 种土壤中的降解半衰期均大于 30 d,进入土壤环境后,降解相对缓慢,对土壤环境存在一定的风险性。

2) 当展开剂达到薄层板前沿 19.5 cm 时,啞蝻酯在黄壤、水稻土和石灰土中 0~3 cm 段啞蝻酯含量

最高,其 R_f 值均为 0.083。唑螨酯在 3 种土壤中不移动,土壤黏粒含量和有机质含量越高,农药越不易移动,唑螨酯很难通过淋溶作用造成地下水污染,且易光解和水解,所以唑螨酯对水环境风险非常小。

综上所述,唑螨酯在土壤环境中具有较强的稳定性,因此应严格掌握其使用量和使用时期,同时建议加强对唑螨酯残留的跟踪监测。

参考文献:

- [1] 杨仁斌,郭正元,刘毅华,等. 速霸螨水乳剂在柑橘及土壤中的残留动态研究[J]. 农药学学报, 2004, 6(1): 58-62
- [2] 吴园生,平霄飞,梁天锡. 杀螨王及其代谢物残留总量的气相色谱分析法[J]. 色谱, 1994, 12(6): 421-423
- [3] 平霄飞,吴园生,梁天锡. 唑螨酯在苹果和柑桔上的残留动态[J]. 农药, 1994, 33(6): 24-25
- [4] 宋亚平,李宏. 霸螨灵在苹果和土壤中的残留动态试验[J]. 农村生态环境, 2000, 16(2): 28-30
- [5] 吴晓刚,陈孝权,肖海军,等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法检测茶叶中 8 种杀虫剂残留[J]. 农药学学报, 2013, 15(6): 655-660
- [6] 吴俐勤,朱亚红,许海忠,等. 唑螨酯在柑桔和土壤中的残留研究[J]. 农药, 1996, 35(7): 21-23
- [7] 王进,岳永德,花日茂,等. 唑螨酯在苹果中残留分析方法研究[J]. 安徽农业大学学报, 2007, 34(1): 49-52
- [8] 张强,吴兵兵,杜磊,等. 5 种杀螨剂对苹果树红蜘蛛田间药效评价[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(9): 45-47
- [9] 唐美珍. 唑螨酯的水解特性[J]. 农药, 2008, 47(12): 888-890
- [10] 徐珍,郭正元,黄帆,等. 唑螨酯对土壤呼吸作用和过氧化氢酶活性的影响[J]. 农药, 2006, 45(10): 692-694
- [11] 赵亚洲,李景壮,席培宇,等. 唑螨酯的水中光解特性[J]. 农药, 2014, 53(9): 642-646
- [12] 中华人民共和国农业部. 化学农药环境安全评价试验准则(GB/T 31270-2014)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014
- [13] 中华人民共和国农业部. 农药残留试验准则(NY/T 788-2004) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004
- [14] 岳永德. 农药残留分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 36-80
- [15] 孔德洋,许静,韩志华,等. 七种农药在 3 种不同类型土壤中的吸附及淋溶特性[J]. 农药学学报, 2012, 14(5): 545-550
- [16] 徐珍,郭正元,黄帆,等. 黄帆氟铃脲的土壤降解动力学研究[J]. 土壤, 2008, 40(1): 125-129
- [17] 李彦文,杨仁斌,郭正元. 恶唑菌酮土壤降解影响因子研究[J]. 土壤, 2007, 39(3): 474-478

Degradation and Leaching of Fenpyroximate in Soils

DUAN Yaling, LI Jingzhuang, WANG Rui, LIAO Chaoxuan, YANG Yi, CHEN Kai,
YANG Hongbo*, TAN Hong

(Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang 550002, China)

Abstract: The behavioral characteristics of Fenpyroximate in environment was investigated by using the method of laboratory simulation test. The degradation and leaching of Fenpyroximate in three tested soils were studied through degradation half-life period and R_f value to evaluate its safety in soil environment. The results showed that the degradation of Fenpyroximate in three tested soils satisfied the first-order kinetic equation. Under the aerobic conditions, the degradation half-life periods of yellow soil, paddy soil and calcareous soil were 81.5, 96.3 and 84.5 d, respectively. Fenpyroximate was most difficult to be degraded in paddy soil and more difficult to be degraded in yellow soil and calcareous soil. While under the anaerobic conditions, the half-life periods were 154.0, 56.3 and 43.3 d, respectively, Fenpyroximate was most difficult to be degraded in yellow soil and more difficult to be degraded in paddy soil and calcareous soil. R_f value of Fenpyroximate in yellow soil, paddy soil and calcareous soil were all 0.083. Fenpyroximate was not moveable in the three tested soils, thus, it would not pollute the underground water under normal conditions. Therefore, Fenpyroximate has strong stability in soil environment, thus, it is suggested that the dosage and application period of Fenpyroximate should be strictly controlled and the residual of Fenpyroximate also should be sternly monitored.

Key words: Fenpyroximate; Leaching; Degradation; Soil