

新型杀螨剂 F1050 在不同类型土壤中的降解研究

吴慧明¹ 朱金文¹ 张晶² 朱国念^{1*}

(1 浙江大学农药与环境毒理研究所, 杭州 310029)

(2 浙江省疾病预防控制中心, 杭州 310014)

DEGRADATION OF F1050 A NEW TYPE ACARIDICIDE IN DIFFERENT TYPES OF SOILS

Wu Huiming¹ Zhu Jinwen¹ Zhang Jing² Zhu Guonian^{1*}

(1 Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

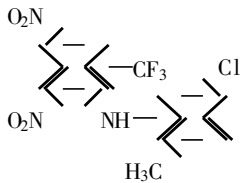
(2 Zhejiang Center for Disease Prevention and Control, Hangzhou 310014, China)

关键词 F1050; 微生物; 降解; 土壤

中图分类号 X131.3 文献标识码 A

农药作为外来化合物, 必然参与环境中物质循环和代谢, 并影响环境的能量和物质循环。近年来, 越来越多的新化合物进入农业环境, 给农业生态系统带来了极大的压力, 同时给人们提出了如何消除这种压力的问题。农药的迁移、吸附、代谢、富集等环境行为及其所产生的生态效应, 尤其是有机污染物在环境中的降解问题备受关注。生物降解是环境中有机污染物分解的重要途径之一^[1], 土壤微生物对外源污染物具有多种重要的代谢和转化作用, 研究土壤微生物对农药在土壤环境中行为的影响, 对预测其在环境中的变化趋势和防止农药对环境的污染有重要意义^[2]。

F1050 (N-(2-甲基-5-氯苯基)-2,4-二硝基-6-三氟甲基苯胺) 是由浙江省化工研究院与中国科学院上海有机化学研究所合作开发的一种新型高效杀螨剂, 化学分子式 C₁₄H₉ClF₃O₄N₃, 分子量 375.69, 其化学结构式如:



系国家“九五”科技攻关项目。

原药大鼠急性经口 LD₅₀ 雌鼠为 342.5 mg kg⁻¹, 雄

鼠为 272.2 mg kg⁻¹; 急性经皮 LD₅₀ > 2 000 mg kg⁻¹; 原药对皮肤无刺激作用, 对眼睛有轻度刺激作用; 15% 乳油制剂大鼠急性经口 LD₅₀ 雌鼠为 430 mg kg⁻¹, 雄鼠为 422 mg kg⁻¹; 急性经皮 LD₅₀ > 2 150 mg kg⁻¹, 对皮肤与眼睛均有轻度刺激作用。至今国内外尚无有关 F1050 在环境中行为动态的相关研究报道。本文分别研究了 F1050 在灭菌和未灭菌的三种土壤(小粉土、青紫泥和黄红壤)中的降解行为, 探讨了该农药在土壤环境中的主要降解因素以及不同土壤质地对其降解的影响, 为正确评估 F1050 的环境相容性提供理论依据。

1 试验材料与设备

1.1 试剂与农药标准品

试剂: 甲醇、苯、石油醚、氯化钠、无水硫酸钠、中性氧化铝(100~200目)等均为 A. R. 级。甲醇、苯、石油醚(A. R. 级)等试剂使用前需重蒸, 中性氧化铝(100~200目)使用前 600℃活化 4 h, 用 5% (重量比)去离子水脱活; 无水硫酸钠使用前 600℃高温灼烧处理。

农药标准品: F1050 ≥ 97.0%, 由浙江省化工研究院提供。

* 通讯作者, E-mail: zhugn@zju.edu.cn. 朱国念, 博士, 教授, 从事农药与环境毒理研究。Tel: 0571-86971902

作者简介: 吴慧明(1972~), 硕士, 讲师, 主要从事农药环境毒理与残留检测技术研究。Tel: 0571-86971220, E-mail: hmwu@zju.edu.cn

收稿日期: 2003-12-09; 收到修改稿日期: 2004-05-20

1.2 土壤样品

试验用土壤取自衢州黄红壤(Yellow-red soil, 黄红壤亚类黄红泥土属)、杭州小粉土(Aquic silt-loamy soil, 灰潮土亚类粉泥土属)、嘉兴青紫泥(Blue clayey

paddy soil, 脱潜水稻土亚类青紫泥土田属), 0~15 cm 表土层经实验室风干(三种土壤的理化性质见表 1), 过 20 目筛, 在 -20℃ 冰箱中保存备用。试验前各种土壤在 25±1℃ 的恒温培养箱中适应性培养 7 d。

表 1 小粉土、青紫泥和黄红壤的理化性质

土壤类型	土壤比重 (g cm ⁻³)	pH	有机质含量 (g kg ⁻¹)	全氮 (g kg ⁻¹)	阳离子交换总量 (mmol kg ⁻¹)
小粉土	2.636	6.22	31.5	3.66	192.7
青紫泥	2.459	6.70	38.0	2.19	409.5
黄红壤	2.742	5.30	18.5	1.13	270.5

1.3 仪器设备

气相色谱仪(HP6890Plus, 带 ECD 检测器、色谱工作站, 美国 Agilent 公司产)。气相色谱(GC)检测条件: 电子捕获检测器(ECD), 毛细管柱 HP-530 m×0.32 i. d. mm×0.25 μm, 进样口温度 260℃; 程序升温: 初温 50℃、升温速率 20℃ min⁻¹、终温 240℃、保持 8 min, 检测器温度 250℃; 进样量: 1 μl, 保留时间: 12.44 min。

2 试验方法

2.1 土壤样品中 F1050 的检测

2.1.1 土壤样品前处理 称取风干后过 20 目筛的土壤样品 20 g 于离心瓶中, 加入 80 ml 甲醇提取液(A. R. 级), 在国际型振荡器上振荡提取 1 h, 3 500 r min⁻¹ 离心 10 min, 上清液移入 250 ml 平底烧瓶中; 剩余泥渣再用 70 ml 提取液振荡提取 0.5 min, 3 500 r min⁻¹ 离心 10 min, 合并上清液于同一平底烧瓶中。提取液在 55℃ 水浴中减压浓缩至 50 ml 左右。

将浓缩后的提取液转移至 500 ml 分液漏斗中, 加入 10% Na₂SO₄ 水溶液 100 ml, 分别用 40 ml 重蒸过的 A. R. 级苯萃取 3 次, 震荡萃取后, 静置分层约

30 min, 有机相(上层)经无水硫酸钠脱水后合并收集于原来(晾干)的圆底烧瓶中, 在 50℃ 水浴中减压浓缩至 2~3 ml 左右, 供柱层析净化。

用玻璃层析柱(1.0 i. d. cm×30 cm)进行净化, 采用干法装柱。层析柱底端用脱脂棉塞住, 将 8 g 处理过的中性氧化铝装入层析柱中, 两端分别装入 2 cm 厚的无水 Na₂SO₄, 用吸球把层析柱敲匀敲实。先用 30 ml 苯/石油醚(体积比为 3/7)混合淋洗液预淋洗, 当液面降至层析柱的固体表面时, 将上述样品浓缩液转入柱内, 再用 15 ml 混合淋洗液分 3 次, 每次 5 ml 洗涤烧瓶并转入柱内进行洗脱, 最后用 50 ml 混合淋洗液淋洗, 收集洗脱液于 100 ml 圆底烧瓶中。在 50℃ 水浴中减压浓缩近干, 最后用氮吹仪吹干, 再用苯定容至 2~5 ml, 供 GC 检测。

2.1.2 方法添加回收率 在空白样品中添加农药标准溶液, 按上述样品提取、净化的方法步骤和气相色谱分析条件进行分析检测, 并计算回收率。结果见表 2。F1050 在柑桔样品中的添加浓度在 0.005~5.0 mg kg⁻¹ 之间, 方法添加回收率在 85.00%~95.95% 之间; F1050 在土壤样品中的添加浓度在 0.005~5.0 mg kg⁻¹ 之间, 方法添加回收率在 87.62%~96.97% 之间。

表 2 F1050 在三种土壤中的方法添加回收率

添加浓度 (mg kg ⁻¹)	小粉土		青紫泥		红黄壤	
	回收率(%)	变异系数(%)	回收率(%)	变异系数(%)	回收率(%)	变异系数(%)
0.005	87.62±6.12	6.98	89.32±4.68	5.24	90.89±3.93	4.32
0.050	91.93±2.82	3.07	93.67±3.15	3.36	92.38±3.20	3.46
0.500	94.71±1.69	1.78	95.35±5.03	5.28	94.64±3.34	3.53
5.000	96.18±3.99	4.15	96.59±3.23	3.34	96.97±3.58	3.69

注: 表中的回收率值均为 3 次平行检测结果的平均值±标准偏差

2.2 灭菌土壤试验

分别称取上述经预处理的土壤 20 g 于 125 ml 棕色瓶中,用高压湿热法灭菌(121 °C, 0.1 MPa) 1 h, 置于温度为 25 ± 1 °C 的培养箱中,避光培养 24 h 后,再在相同条件下灭菌一次。分别吸取预先稀释成 20 mg L⁻¹、100 mg L⁻¹和 500 mg L⁻¹的 F1050 标准溶液各 2 ml, 添加到上述棕色瓶中,充分混匀,使土壤中 F1050 的浓度分别为 2.0 mg kg⁻¹、10.0 mg kg⁻¹和 50.0 mg kg⁻¹。待溶剂挥发后,再在各棕色瓶内加入 4 ml 无菌水,称重后,用牛皮纸封口,置于 28 ± 1 °C 的恒温培养箱中避光培养,每处理重复 3 次,并不添加农药的灭菌土壤处理为空白对照。

分别在处理当天和处理后 1、3、7、10、15、25、40、60、90d 取土样,用气相色谱法分别检测 F1050 在土壤中的残留量。在试验过程中,土壤样品需定期加无菌水调节土壤含水量(称重法)。

2.3 未灭菌土壤试验

称取 20 g 前述土壤(不灭菌)于 125 ml 棕色瓶

中,分别添加相应浓度的 F1050 标准稀释溶液和 4 ml 无菌水,充分混匀,用牛皮纸封口,置于 28 ± 1 °C 的恒温培养箱中避光培养,每处理重复 3 次,并不添加农药的土壤处理为空白对照。

然后按灭菌土壤的方法处理。

3 结果分析与讨论

3.1 不同浓度 F1050 在三种土壤中的动态变化

灭菌土壤试验结果表明:在室内避光模拟条件下, F1050 在灭菌土壤中以一定的速率降解(表 3 和图 1、图 2、图 3),其降解趋势符合一级反应动力学模型(表 3)。F1050 在灭菌的黄红壤、小粉土、青紫泥中的降解速率有较大差异,其速率常数分别平均为 0.007 2、0.004 8、0.003 6,而三种土壤的 pH 值依次为 5.50、6.22 和 6.70,有机质含量分别为 18.5、31.5 和 38.0 g kg⁻¹。因此低 pH 值和有机质量有利于 F1050 在土壤中消解。

表 3 F1050 在三种类型土壤中的降解半衰期比较

土壤	处理	F1050 浓度(mg kg ⁻¹)	降解动力学方程	降解速率常数 <i>k</i>	相关系数 <i>r</i>	半衰期 $T_{1/2}$ /(d)
小粉土	灭菌	2.0	$C = 1.7975e^{-0.005t}$	0.005	-0.9844	138.63
		10.0	$C = 8.7964e^{-0.0048t}$	0.0048	-0.9860	144.41
		50.0	$C = 47.555e^{-0.004t}$	0.0045	-0.9785	154.03
	未灭菌	2.0	$C = 0.6378e^{-0.0248t}$	0.0248	-0.8676	27.95
		10.0	$C = 2.3213e^{-0.0362t}$	0.0362	-0.8388	19.15
		50.0	$C = 15.05e^{-0.0211t}$	0.0211	-0.6999	32.85
青紫泥	灭菌	2.0	$C = 1.8446e^{-0.004t}$	0.004	-0.9631	173.29
		10.0	$C = 9.4111e^{-0.0038t}$	0.0038	-0.9710	182.41
		50.0	$C = 48.364e^{-0.0031t}$	0.0031	-0.9947	223.60
	未灭菌	2.0	$C = 1.0627e^{-0.0327t}$	0.0327	-0.9509	21.20
		10.0	$C = 6.0681e^{-0.0326t}$	0.0326	-0.9616	21.26
		50.0	$C = 32.696e^{-0.0159t}$	0.0159	-0.9092	43.59
黄红壤	灭菌	2.0	$C = 1.6998e^{-0.0077t}$	0.0077	-0.9625	90.02
		10.0	$C = 8.9288e^{-0.0074t}$	0.0074	-0.9917	93.67
		50.0	$C = 46.283e^{-0.0065t}$	0.0065	-0.9837	106.64
	未灭菌	2.0	$C = 0.5804e^{-0.0322t}$	0.0322	-0.8224	21.53
		10.0	$C = 4.9689e^{-0.0377t}$	0.0377	-0.9298	18.39
		50.0	$C = 29.009e^{-0.0328t}$	0.0328	-0.9065	21.13

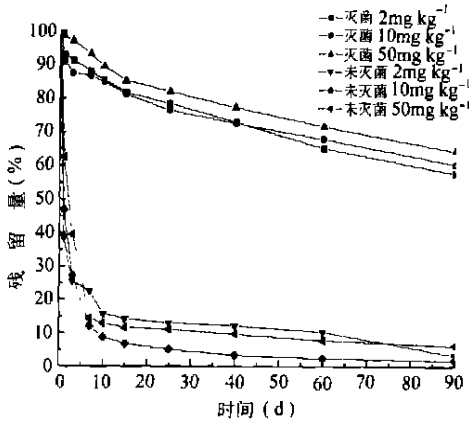


图1 F1050 在小粉土中的降解动态曲线

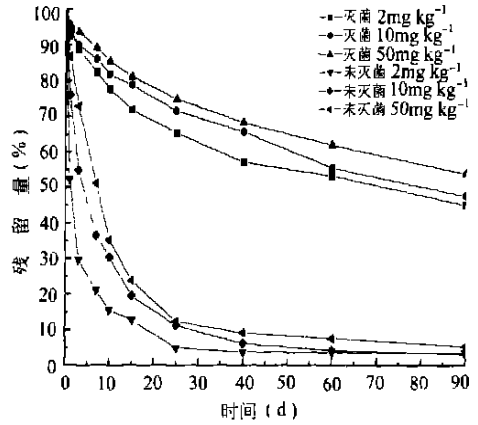


图2 F1050 在青紫泥中的降解动态曲线

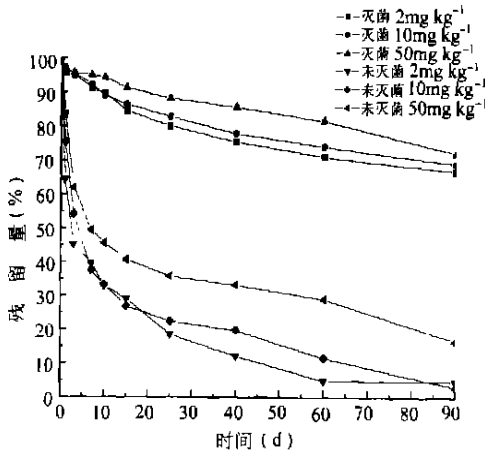


图3 F1050 在黄红壤中的降解动态曲线

3.2 不同浓度 F1050 在三种土壤中的降解动力学拟合

试验结果表明(表 3), 在灭菌土壤中, F1050 的半衰期随处理浓度的增加而增长, 当初始浓度为 2.0 mg kg^{-1} 时, F1050 在小粉土、青紫泥和黄红壤中的半衰期分别为 138.63 d、173.29 d 和 90.02 d; 当初始浓度达 50 mg kg^{-1} 时, 其半衰期则为 154.03 d、223.60 d 和 106.64 d。

3.3 三种土壤微生物特性与 F1050 降解的关系

在未灭菌的土壤中, 试验前期, F1050 在小粉土中的降解最快, 其次是黄红壤, 青紫泥中 F1050 的降解最慢, 15 d 取样检测时, F1050 的降解率分别为 87.4%、79.4% 和 66.4%。而三种土壤中, 杭州小粉土中的微生物种群数量多⁽¹⁾, 与冈吉等人研究结果相似, 认为微生物对农药的生物降解起重要作用^[3-5], 微生物的数量在此期间能影响 F1050 在土

壤中的降解。但是, 由于土壤微生物作用的目标农药较为专一, 且易受外界环境条件影响, 因而农药在未灭菌土壤中的降解比较复杂, 通常不完全符合一级反应动力学模型, 其降解趋势方程与降解曲线的相关性比在灭菌土壤中的差(表 3), Bejerink 认为这是“微生物降解的必然性”^[1]。到试验后期, 情况正好相反, F1050 在黄红壤中的降解速率加快, 而在小粉土中的降解速率则减慢, 在处理 15 d 至 90 d 内, F1050 在小粉土、黄红壤和青紫泥中的降解率分别为 7.77%、16.3% 和 25.4%, 与灭菌土壤处理的结果相似。可能是由于土壤中微生物的种群数量有其自身的消长特性, 当它们在土壤中的种群数量以几何级数增长时, 微生物的生命力旺盛, 代谢能力强, 能较快的利用和分解土壤中的农药。到处理后期 (15 d 以后), 土壤微生物代谢能力下降, 不利于农药的微生物降解, 这时候非生物降解起主导作用。本结果与农药在一定浓度范围内, 对一定量的菌剂来说, 存在一个最适降解浓度^[6]相一致。

4 小 结

综上所述, 农药在土壤中的降解动力学与农药的浓度和土壤微生物数量有关^[7]。F1050 在土壤中的降解在不同阶段受不同因子影响, 在处理前期, 土壤微生物降解的贡献最大; 到处理后期, 由于微生物自身的消长规律, 使其对农药的代谢能力下降, 土壤的理化性质成为影响 F1050 在土壤中滞留性的主要因子。在灭菌土壤中, F1050 的滞留性还受农药浓度的影响, 处理浓度高则半衰期长。

(1) 张晶. 土壤中 F1050 微生物降解与代谢研究. 山东农业大学硕士学位论文, 2003. 21~ 43

参 考 文 献

- [1] 薛琦. 土壤微生物和农药. 农药译丛. 1994, 16(4): 51~ 55
- [2] 徐晓白, 戴树桂, 黄玉瑶等主编. 典型化学污染物在环境中的变化及生态效应. 北京: 化学工业出版社, 1998. 81~ 92
- [3] Ganjie W D [美] 编, 夏增禄, 张莉, 沈瑞珍等译. 土壤和水中的农药. 北京: 科学出版社, 1985. 82~ 97
- [4] Gonzalez-Lopez J, Martinez-Toledo M V, Salmeron V. Effect of the acaricide bromopropylate on agriculture soil microflora. *Soil Biology & Biochemistry*. 1992, 24: 815~ 817
- [5] 崔中利, 李顺鹏. 化学农药的微生物降解及其机制. *江苏环境科技*, 1998, 11(3): 1~ 5
- [6] 周军英, 林玉锁, 徐亦刚等. 巨大芽孢杆菌 LY-4 对土壤中杀虫单农药的降解. *中国环境科学*, 2000, 20(6): 511~ 514
- [7] Liu D S, Wang Z S, Zhang S M, *et al.* Kinetic Modelling of Pesticidal Degradation Microbial Growth in Soil. *Pedosphere*, 1994, 4(1): 11~ 18

欢迎订阅 2005 年《土壤学报》

《土壤学报》2005 年为双月刊, 大 16 开, 160 页, 国内外公开发行。国内统一刊号: CN 32-1119/P, 国际标准刊号: ISSN 0564-3929。国内邮发代号: 2-560, 每期定价 50.00 元, 全年定价 300.00 元; 国外邮发代号: BM45, 每期定价 50.00 美元, 全年定价 300.00 美元。订购处: 全国各地邮局。总发行: 科学出版社; 地址: 北京东黄城根北街 16 号; 邮政编码: 100717; 电话: 010-64034563; E-mail: journal@cspg.net。

编辑部地址: 南京市北京东路 71 号 中国科学院南京土壤研究所《土壤学报》编辑部。邮政编码: 210008; 电话: 025-86881237, 86881238; 传真: 025-86881237; E-mail: actapedo@issas.ac.cn; 网址: <http://trxb.periodicals.net.cn>, <http://trxb.chinajournal.net.cn>。