

吡螨灵农药在土壤中的降解吸附和移动特性

蔡玉琪, 石利利, 单正军

(环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

摘要 采用室内模拟试验方法,研究了吡螨灵在3种土壤中的降解、吸附和移动特性。结果表明,25℃下,吡螨灵在江西红壤、河南二合土和东北黑土中的降解半衰期分别为41.0、55.9和72.2 d,属于易降解农药,其降解速率依次为江西红壤>河南二合土>东北黑土。酸性条件有利于吡螨灵的降解,土壤pH值对吡螨灵降解的影响比土壤有机质含量大。3种土壤对吡螨灵农药的吸附均较好地符合Freundlich方程,吸附系数 K_d 值分别为 3.35×10^3 、 6.17×10^3 和 8.48×10^3 ,具有极强的吸附性,且土壤有机质含量越高,对吡螨灵的吸附性越强。土壤对吡螨灵的吸附自由能变化均小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,属于物理吸附。吡螨灵在土壤中不易移动,3种土壤薄层移动试验的 R_f 值均仅为0.05,正常条件下不会对地下水的污染。

关键词 吡螨灵 土壤降解 吸附 移动 农药

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)09-1948-04

Degradation, Adsorption and Migration of Pyridaben in Soils

CAI Yu-qi, SHI Li-li, SHAN Zheng-jun

(Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China)

Abstract The degradation, adsorption and leaching behavior of pyridaben in three soils were studied in laboratory. The results showed that the degradation half-lives of pyridaben in Jiangxi red soil, Henan fluvo-aquic soil and Northeast black soil were 41.0, 55.9 and 72.2 days, respectively, suggesting that this chemical was degraded rapidly in three soils, and was most easily degraded in Jiangxi red soil. The degradation of pyridaben would be promoted under acidic condition, and the effect of soil pH value on degradation of pyridaben was stronger than that of the content of soil organic matter. Pyridaben was easy to be absorbed by soil (K_d values ranged from 3.35×10^3 to 8.48×10^3), and its adsorption could finally be denoted by Freundlich isotherm. Adsorption of pyridaben was primarily related to soil organic carbon, and got stronger with soil organic carbon increased. The pyridaben adsorption by soil belonged to physisorption with changes of free energy less than $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Since the thin layer migration test R_f value of 3 kinds of soil was only 0.05, pyridaben was not easy to migrate in soil and could not cause the ground water pollution under the normal condition.

Keywords pyridaben; degradation in soil; adsorption; migration; pesticide

吡螨灵(Pyridaben)又名速螨酮、哒螨酮等,属杂环类低毒杀虫、杀螨剂,杀螨谱广,其触杀性强,无内吸、传导和熏蒸作用,对叶螨的卵、幼螨、成螨有良好的杀灭效果,且药效好,持效期长,可用于苹果、梨、柑桔等果树。其化学名称为:2-特丁基-5-(4-特丁基苄硫基)硫代-4-氯-3(2H)-哒嗪酮。作为一种广泛使用的农药,其在环境和农作物中的残留情况一直备受

关注^[1-2],但有关吡螨灵在土壤中的环境行为研究少见报道。本研究采用室内试验,对吡螨灵在土壤中的吸附、降解和移动特性进行分析,为评价其在环境中的安全性与合理使用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试农药:98.2%吡螨灵原药,由浙江新农化工有限公司提供。

供试土壤:选择江西红壤、河南二合土、东北黑土3种代表性土壤,经风干、研碎、过筛备用,其基本理

收稿日期:2009-04-16

基金项目:“十五”国家科技攻关项目(2003BA614A-08)

作者简介:蔡玉琪(1962—),女,江苏常州人,副研究员,主要从事农村生态环境方面的研究。E-mail:caiyuqi@163.com

化性质见表 1。

仪器设备: HP5890 气相色谱仪-电子捕获检测器(美国惠普公司生产); THZ-82 恒温振荡器(苏州太仓实验仪器厂); RS-20 高速离心机(日本 Tomy Seiko Ltd 生产); 旋转蒸发仪。

试剂: 石油醚、丙酮、无水硫酸钠、氯化钙均为分析纯。其中石油醚、丙酮经重蒸处理。

1.2 试验方法

土壤降解试验: 分别称取 3 种供试土壤(过 0.84 mm 孔径筛)20.0 g 于 3 组直径 9 cm 的培养皿中, 每组 10 个, 分别滴加 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的哒螨灵标准溶液 1.0 mL, 置通风橱中待溶剂充分挥发后混匀, 分别转入 125 mL 三角烧瓶, 调节土壤水分至饱和持水量的 60%, 用棉塞将瓶口塞紧, 于 25°C 培养箱中恒温培养, 定期取样测定土壤中哒螨灵农药的含量。

土壤吸附试验: 由于哒螨灵在水中的溶解度较小, 故本试验选择水/土比值为 25:1。称取 5.0 g 试验土壤(过 0.25 mm 孔径筛)于 150 mL 具塞三角瓶中, 加入 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的哒螨灵标准溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 介质)125 mL, 塞紧瓶塞, 置于恒温振荡器中, 于 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下振荡 24 h, 振荡后将土壤悬浮液转移至离心管中, 在 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 过滤后吸取滤液 100 mL, 提取浓缩, 测定水相中农药含量。

土壤移动试验: 采用实验室常用的土壤薄层层析法^[3]进行研究。分别称取经风干、研磨、过 0.30 mm 孔径筛的 3 种供试土壤 10 g, 加一定量蒸馏水调至稀泥浆, 全部倒于平板玻璃(20 cm×7.5 cm)上, 并涂布均匀, 在室温下晾 24 h 后点样, 待有机溶剂充分挥发后以蒸馏水为展开剂展开。当展开剂到达前沿 18 cm 左右时取出, 于室温下避光晾干, 以一定的间距分段刮下薄层土壤, 按顺序编号后待分析测定。

1.3 样品中哒螨灵的提取与分析

水样提取: 取 50 mL 水样于 1250 mL 分液漏斗中, 加 20 mL×2 石油醚, 合并石油醚相, 经旋转蒸发仪蒸发浓缩至一定体积, 待气相色谱测定。

土样提取: 准确称取 20.00 g 土壤样于 125 mL 具

塞三角烧瓶中, 加入 40 mL 丙酮, 置于恒温振荡器中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振摇 1.0 h, 经高速离心分离、过滤后, 将土壤用丙酮再提取 1 次, 合并有机相, 经旋转蒸发仪蒸干, 加入 50 mL 蒸馏水, 以下同水样操作。

气相色谱测定条件: 色谱柱为 HP-1701(15 m×0.53 mm, 2.65 μm)石英毛细管柱, 固定相为 50% 苯基甲基硅酮, 柱温 240°C , 汽化室温度 260°C , 检测室温度 270°C , 氮气流速 $34 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 1 μL 。上述条件下哒螨灵的保留时间为 5.78 min。

回收率与检测限: 土壤中哒螨灵添加 0.05~5.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 测定回收率为 88.7%~102%, 相对标准偏差 4.23%~5.88%。水中哒螨灵添加 0.005~0.100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定回收率为 88.7%~103%, 相对标准偏差 1.94%~7.49%。哒螨灵在土壤和水中的最小检测浓度分别为 0.001 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 仪器最小检出量为 $1.0 \times 10^{-12} \text{ g}$ 。

2 结果与讨论

2.1 哒螨灵在不同土壤中的降解作用

土壤的降解作用是农药在环境中消解最重要的途径之一, 它对农药的药效与对环境的影响都起着重要作用。试验结果表明, 该农药在 3 种供试土壤中的降解均符合一级动力学方程。哒螨灵在江西红壤、河南二合土和东北黑土中的半衰期分别为 41.0、55.9 和 72.2 d(图 1)。

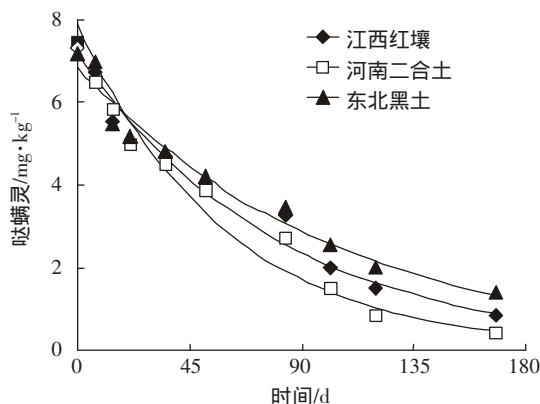
本试验是在 25°C 恒温培养箱(黑暗条件)中进行的, 而避光条件下农药在土壤中的降解主要为微生物降解与水解作用, 与土壤有机质含量与 pH 值等因素有关^[3-5]。由图 1 和表 1 可知, 哒螨灵在酸性土壤中的降解速率比在碱性土壤中快, 说明酸性条件有利于哒螨灵的降解(这与笔者水解试验结果一致), 土壤 pH 值对哒螨灵降解的影响比有机质含量大。

根据原国家环境保护总局《化学农药环境安全评价试验准则》^[3]中农药在土壤中的降解性划分定级, 在土壤中降解半衰期为 1~3 个月的农药属较易降解农药, 哒螨灵在上述 3 种典型土壤中的降解半衰期均在

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the studied soil

土壤类型	pH 值	有机质含量/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	阳离子代换量/ $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$	<0.01 mm 黏粒含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	质地
江西红壤	5.29	9.94	10.6	351	黏土
河南二合土	9.17	16.9	8.5	139	粉壤土
东北黑土	8.45	33.4	24.0	480	黏土



江西红壤 $\ln c = 2.808 - 0.016 9t$ $r = 0.986$ $t_{1/2} = 41.0$ d ;
 河南二合土 $\ln c = 1.976 - 0.012 4t$ $r = 0.990$ $t_{1/2} = 55.9$ d ;
 东北黑土 $\ln c = 1.923 - 0.009 6t$ $r = 0.992$ $t_{1/2} = 72.2$ d。

图 1 吡啶灵在土壤中的降解曲线

Figure 1 Degradation curve of pyridaben in soils

此范围内, 因此为较易降解农药。

2.2 吡啶灵在不同土壤中的吸附特性

农药在土壤中的吸附作用是影响农药环境行为和归宿的支配要素之一, 若农药在土壤中的吸附性弱, 则其在土壤中的移动性和扩散能力较强, 易造成地下水及其周围环境的污染。

2.2.1 不同土壤对吡啶灵吸附作用的影响

在 3 种土壤中分别加入 4 种不同浓度的农药进行吸附试验, 以 Freundlich 方程 $C_s = K_d \times C_e^{1/n}$ (C_s 为土壤对农药的吸附浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为溶液中农药平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_d 为土壤吸附系数 n 为常数) 拟合所得 Freundlich 方程参数见表 2。由表 2 可知, 江西红壤、河南二合土和东北黑土对吡啶灵的吸附浓度与平衡溶液浓度呈较好的相关性, r 值分别为 0.995、0.993 和 0.988。 K_d 反映土壤对农药的吸附强度, 上述 3 种土壤的 K_d 值分别为 3.35×10^3 、 6.17×10^3 和 8.48×10^3 , 其吸附性能强弱次序为: 江西红壤 < 河南二合土 < 东北黑土, 这与土壤有机质含量变化相一致, 有机质含量越高, 土壤对农药的吸附性越强。这是因为分子形态的

表 2 吡啶灵在 3 种土壤上吸附的 Freundlich 方程参数

Table 2 Parameters of the Freundlich equation for pyridaben adsorption in various soils

土壤	K_d	$1/n$	r
江西红壤	3.35×10^3	1.08	0.995
河南二合土	6.17×10^3	1.10	0.993
东北黑土	8.48×10^3	1.06	0.988

农药在土壤中的吸附主要是土壤有机质的分配作用, 土壤有机质含量决定了分子形态农药在土壤中吸附的强弱^[6-7]。一般来讲, 土壤黏粒含量越高, 土壤颗粒越小, 比表面积越大, 对农药的吸附量也越多^[8], 本研究东北黑土与江西红壤黏粒含量高低与吸附量大小顺序相一致, 但河南二合土黏粒含量比红壤低, 而吸附性却比红壤强, 这可能是土壤有机质对吡啶灵的吸附性比黏粒强的缘故。

一般地, 水溶解度 $> 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、土壤吸附系数 (K_d) < 5 的农药易导致地下水的污染, 反之则不易对地下水造成污染^[9], 吡啶灵农药的水溶解度只有 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 土壤吸附系数 (K_d) 很大, 所以正常施用不会造成对地下水的污染影响。

2.2.2 土壤对农药吸附的自由能计算

土壤吸附自由能变化是反映土壤吸附特性的重要参数。根据吸附自由能变化的大小, 可以推断土壤吸附的机制。当自由能变化小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 为物理吸附^[10-11], 反之则为化学吸附。

土壤对农药吸附的自由能变化计算公式为: $\Delta G = -RT \ln K_{\text{om}}$, 式中 ΔG 为吸附时的自由能变化, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为常数 $R = 8.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为温度; K_{om} 为单位土壤有机质的吸附常数, $K_{\text{om}} = K_d / \text{土壤有机质含量} \times 1000$ 。

土壤对吡啶灵农药吸附的自由能变化列于表 3。

表 3 土壤对吡啶灵农药吸附的自由能变化

Table 3 Changes of free energy for pyridaben adsorption by soil

土壤	K_d	K_{om}	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
江西红壤	3.35×10^3	3.37×10^5	-25.83
河南二合土	6.17×10^3	3.65×10^5	-26.00
东北黑土	8.48×10^3	2.95×10^5	-25.50

由表 3 可见, 3 种土壤对吡啶灵农药吸附的自由能变化均为负值, 表示土壤对农药的吸附为放热反应, 降低温度有利于吸附作用的进行, 3 种土壤对吡啶灵吸附的自由能变化均小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此均属于物理吸附^[10-11], 即其吸附反应主要发生在土壤表面。

2.3 吡啶灵农药在不同土壤中的淋溶特性

淋溶作用是指农药随渗透水在土壤中沿剖面垂直向下移动的过程, 是农药在水-土壤颗粒之间吸附-解析或分配的一种综合行为, 农药的移动性是评价农药对地下水安全性的重要依据之一。

试验结果表明, 当展开剂到达薄板前沿 18.0 cm 时, 吡啶灵在东北黑土薄层中已移动至 3.0~4.0 cm

处,在河南二合土、江西红壤薄层中已移动至 4.0~5.0 cm 处(表 4)。3 种土壤薄层中吡蚜灵农药含量最大值均在 1.0 cm 处。因此,吡蚜灵农药在 3 种土壤中的比移值 R_f ($R_f = l_{\text{max}}/L_{\text{max}}$ =原点至色谱斑点中心的距离/原点至展开剂前沿的距离)均为 0.05,属于不移动农药^[3],这与吡蚜灵在水中的溶解度很小、土壤吸附性很强有关。由表 4 可知,吡蚜灵农药在江西红壤与河南二合土中的移动性略强于东北黑土,这与土壤质地和有机质含量相一致,前 2 种土壤黏粒含量和有机质含量比东北黑土低,对吡蚜灵的吸附性也稍弱。

表 4 吡蚜灵农药在不同土壤薄层中的分布

Table 4 Distribution of pyridaben in different soil thin layers

编号	分段位置/ cm	河南二合土/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	东北黑土/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	江西红壤/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
1	0.0~2.0	3.64	3.90	3.99
2	2.0~3.0	0.76	0.095	0.81
3	3.0~4.0	0.055	0.037	0.051
4	4.0~5.0	0.047	<0.01	0.048
5	5.0~6.0	<0.01	<0.01	<0.01
6	6.0~8.0	<0.01	<0.01	<0.01
7	8.0~10.0	<0.01	<0.01	<0.01
8	10.0~14.0	<0.01	<0.01	<0.01
9	14.0~18.0	<0.01	<0.01	<0.01

3 结论

吡蚜灵在土壤中较易降解,25℃下,在江西红壤、河南二合土、东北黑土中的降解半衰期分别为 41.0、55.9 和 72.2 d,其降解速率依次为江西红壤>河南二合土>东北黑土。酸性条件有利于吡蚜灵的降解,土壤 pH 值对吡蚜灵降解的影响比土壤有机质含量大。

土壤对吡蚜灵农药的吸附较好地符合 Freundlich 方程,在江西红壤、河南二合土、东北黑土上的吸附系数 K_d 值分别为 3.35×10^3 、 6.17×10^3 和 8.48×10^3 ,具有很强的吸附性,吸附性次序与土壤有机质含量变化相一致,有机质含量越高,土壤对农药的吸附性越强。3 种供试土壤对吡蚜灵的吸附自由能变化均小于 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,属于物理吸附。

吡蚜灵在土壤中不易移动,3 种供试土壤薄层移动试验的 R_f 值均仅为 0.05,正常施用不会造成对地

下水的污染影响。土壤黏粒含量和有机质含量越高,农药越不易移动。

参考文献:

- [1] 徐浩,赵华,李振.速蚜酮在柑橘及土壤中的残留及消解动态[J].浙江农业学报,2006,18(2):90-93.
XU Hao, ZHAO Hua, LI Zhen. Study on residue and dissipation dynamics of pyridaben in citrus and soil[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2006,18(2):90-93.
- [2] 马辉,张少军,张东海,等.吡蚜灵在苹果和土壤中的残留动态研究[J].河北农业科学,2007,11(1):108-110.
MA Hui, ZHANG Shao-jun, ZHANG Dong-hai, et al. Residues dynamics of pyridaben in apple and soil[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2007,11(1):108-110.
- [3] 国家环境保护总局.化学农药环境安全评价试验准则[S].1989.14.
SEPA. The test criterion of environmental safety assessment for chemical pesticide[S]. 1989.14.
- [4] 蔡道基.农药环境毒理学研究[M].北京:中国环境科学出版社,1999:75-76.
CAI Dao-ji. The study of environmental toxicity of pesticide[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Publishing Co., 1999:75-76.
- [5] USEPA. OPPTS 835.1220 Sediment and soil adsorption/desorption isotherm[S]. 1998-01.
- [6] Rütters H, Höllrigl-Rosta A, Kreuzig R, et al. Sorption behavior of prochloraz in different soils[J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(3): 1242-1246.
- [7] Jana T K, Das B. Sorption of carbaryl(1-naphthyl n-methyl carbamate) by soil[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1997, 59: 65-71.
- [8] 赵华,吴珉,彭金波.灭多威在土壤中的吸附、移动及降解行为[J].浙江农业学报,2008,20(4):287-290.
ZHAO Hua, WU Min, PENG Jin-bo. On the adsorption, mobility and degradation of methomyl in soils[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2008,20(4):287-290.
- [9] Pionke H B, Glotfelty D E, Lucas A D, et al. Pesticide contamination of groundwaters in the Mahatango Creek watershed[J]. *J Environ Qual*, 1988, 17(1):76-84.
- [10] 张从良,王岩,王福安.2 种黏土矿物对磺胺嘧啶的吸附[J].生态与农村环境学报,2007,23(4):41-44.
ZHANG Cong-liang, WANG Yan, WANG Fu-an. Adsorption of sulfadiazine by two kinds of clay minerals[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2007,23(4):41-44.
- [11] 石利利,单正军,蔡道基.三唑磷农药在土壤中的降解与吸附特性研究[J].农业环境科学学报,2006,25(3):733-736.
SHI Li-li, SHAN Zheng-jun, CAI Dao-ji. Degradation and adsorption characteristics of triazophos in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3):733-736.