

虱螨脲在土壤中的降解、吸附和移动特性

郭 敏, 石利利, 吴文铸, 宋宁慧

(环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘 要 采用室内模拟试验方法,研究了虱螨脲在 3 种土壤中的降解、吸附和移动特性。结果表明 25 ℃下,虱螨脲在江西红壤中的降解半衰期为 101 d,属于中等降解农药;在太湖水稻土和东北黑土中的降解半衰期分别为 74.5 d 和 55.5 d,属于较易降解农药。土壤有机质含量是影响虱螨脲降解速率的主要因素,3 种土壤对虱螨脲具有较强的吸附性,且土壤有机质含量越高,对虱螨脲的吸附性越强,3 种土壤对虱螨脲的吸附自由能变化均小于 40 kJ·mol⁻¹,属于物理吸附,虱螨脲在土壤中不易移动,正常条件下不会造成地下水的污染。

关键词 虱螨脲; 土壤降解; 吸附性; 移动性

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)06-1121-05

Degradation, Adsorption and Mobility of Lufenuron in Soils

GUO Min, SHI Li-li, WU Wen-zhu, SONG Ning-hui

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

Abstract The degradation, adsorption and migration behavior of lufenuron in three soils were studied in laboratory. The results showed that the degradation half-lives of lufenuron in Jiangxi red soil, Taihu Lake rice soil and Northeast black soil were 101, 74.5 d and 55.5 d, respectively, suggesting that lufenuron was degraded slowly in three soils, and was most slowly degraded in Jiangxi red soil. The effect of soil organic matter content on degradation of lufenuron was the main factor. Lufenuron was easy to be adsorbed by soils, and adsorption of lufenuron was primarily related to soil organic carbon increased. The lufenuron adsorption by soils belonged to physical adsorption with charges of free energy less than 40 kJ·mol⁻¹. Lufenuron was not easy to migrate in soils and could not cause the pollution of ground water under the normal condition.

Keywords lufenuron; degradation in soil; adsorption; migration

虱螨脲(Lufenuron),化学成分为(RS)-1-[2,5-二氯-4-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)苯基]-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲,是苯甲酰脲类杀虫剂,熔点 168.7~169.4 ℃,蒸气压(25 ℃)小于 4×10⁻³ mPa,水中溶解度小于 0.06 mg·L⁻¹(25 ℃),能较好地溶解于大多数有机溶剂,斜-辛醇/水分配系数(25 ℃)lg P=5.12。虱螨脲主要用于防治棉花、玉米、蔬菜、果树等鳞翅目幼虫,也可作为卫生药剂用于防治多种动物的害虫。虱螨脲药效好,持效期长,其灭杀机理独特,适于防治对合成除虫菊酯和有机磷农药产生抗性的害虫。

作为一种广泛使用的农药,虱螨脲在环境和作物

中的残留情况一直备受关注,但有关虱螨脲在土壤中的环境行为研究较少^[1-4]。本研究在室内条件下研究了虱螨脲在土壤中的吸附、降解和移动特性,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:虱螨脲(Lufenuron),纯度为 95.0%,江苏中旗化工有限公司提供。

供试土壤:选择江西红壤、太湖水稻土、东北黑土 3 种代表性土壤,经风干、研碎、过 20 目筛备用,其基本理化性质见表 1。

仪器设备:2695-2996 高效液相色谱仪(美国沃特斯公司);CLC-生态培养箱(德国 MMM 公司);

收稿日期:2010-10-07

作者简介:郭 敏(1983—),女,江苏扬州人,研究方向为农药环境行为研究。E-mail: gm_0308@163.com

E24A-恒温数字振荡器(美国 NBS 公司),CR22GII 高速离心机(日本日立公司),R-210 旋转蒸发器(德国 Buchi 公司),MG-2200 氮吹仪(日本 EYELA 公司)。

试剂:正己烷、丙酮等,分析纯(南京化学试剂有限公司,CN);甲醇,色谱纯(Merck,GER)。

1.2 试验方法

土壤降解试验^[5-6]:分别称取 20.0 g 上述 3 种土壤并置于 3 组 150 mL 三角瓶中,每组 10 个,分别滴加浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的虱螨脲标准储备溶液 0.1 mL,于通风橱中待溶剂挥发完全后,将土壤充分混匀,调节土壤水分至饱和持水量的 60%,用棉塞将瓶口塞紧,置于生态培养箱中恒温(25°C)、恒湿(75%)培养,定期取样,测定土壤中虱螨脲农药含量。

土壤吸附试验^[7-8]:因虱螨脲水溶性很差(水溶解度小于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),所以本试验采用虱螨脲饱和溶液进行吸附试验。分别称取 1.0 g 供试土壤于 250 mL 具塞三角瓶系列中,加入一定体积的虱螨脲饱和水溶液,配制水/土比分别为 50:1 与 200:1 的两组处理,每处理 3 个平行。塞紧瓶塞置于恒温振荡器中,于 $25^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h,振荡后将土壤悬浮液转移至离心管中,以 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率离心 10 min。倒出 80%V mL 的上清液,取其中 40 mL,用适当体积的正己烷萃取 2 次,合并有机相,于旋转蒸发器蒸发至近干后 N_2 吹干,甲醇定容,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后待高效液相色谱测定。

土壤淋溶性试验^[9-10]:采用土壤薄层层析法进行试验研究。各称 10 g 经风干、研磨、过筛(60 目)的太湖水稻土、东北黑土与江西红壤,加一定量的蒸馏水调至稀泥浆,全部倒于平板玻璃($20 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$)上,并涂布均匀,厚度为 $750 \mu\text{m}$ 左右,在室温下晾 24 h 后,在土壤薄板下端 1.5 cm 处点样,待有机溶剂挥发完毕,以纯水为展开剂在室温下进行展开,薄板倾斜度为 30° ,板端淹水 0.5 cm 左右。当展开剂到达 11.5 cm 左右,取出于室温下阴干。为尽量减少光照对农药的影响,薄板在室温避光进行晾干。之后,以一定的间距分段刮下薄层土壤并按顺序编号,供分析测定用。

1.3 样品中虱螨脲的提取与分析

水样提取:取上清液,用适当体积的正己烷萃取 2 次,合并有机相,于旋转蒸发器蒸发至近干后 N_2 吹干,甲醇定容,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后待高效液相色谱测定。

土样提取:将待测土壤转移到 250 mL 的离心管中,加入 40 mL 丙酮,置于恒温振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率振提 1 h,高速离心分离、过滤后,土壤再用 40 mL 丙酮振荡提取 1 次,合并提取液。提取液置于旋转蒸发器上将有机溶剂蒸发完全后,水相用 30 mL 正己烷萃取 2 次,合并有机相,有机相旋转蒸发至近干, N_2 吹干后,甲醇定容,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,待高效液相色谱仪测定。

HPLC 分析条件:Waters 2695 HPLC 仪,2996PAD 检测器;色谱柱 Nova-Pak[®] C_{18} $4 \mu\text{m}$ $3.9 \times 150 \text{ mm}$;柱温 25°C ;流动相甲醇/水=75/25;流速 $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量 $10 \mu\text{L}$ 。上述条件下,虱螨脲的保留时间约 9.5 min。

回收率与检测限:水中虱螨脲添加浓度为 $0.05 \sim 0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,回收率测定结果为 82.5%~85.5%,相对标准偏差为 3.7%~7.8%;土壤中虱螨脲添加浓度在 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度范围内,回收率测定结果为 81.7%~94.1%,相对标准偏差为 5.5%~7.4%。虱螨脲的仪器最小检出量为 $3.0 \times 10^{-11} \text{ g}$ (信噪比 3:1),水中最低检测浓度为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,土壤中最低检测浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 虱螨脲在土壤中的降解

农药在土壤中的持留期及其最终归趋与该农药在土壤中的降解速率密切相关,土壤降解作用是评价农药对生态环境影响的重要指标。试验结果表明,虱螨脲在 3 种土壤中的降解均符合一级动力学方程(图 1),其在江西红壤、太湖水稻土、东北黑土中的降解半衰期分别为 101、74.5 d 和 55.5 d,降解速率次序依次为:东北黑土>太湖水稻土>江西红壤。根据原国家环

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 The properties of the tested soils

土壤类型	pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	阳离子代换量/ $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$	质地	黏粒($<0.01 \text{ mm}$)/%	砂粒($1 \sim 0.01 \text{ mm}$)/%
江西红壤	5.29	9.94	10.6	粘壤土	47.9	52.1
太湖水稻土	6.23	12.6	17.4	壤土	6.18	36.9
东北黑土	7.86	17.0	29.7	松沙土	3.68	39.6

环境保护总局《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]中农药土壤降解性等级划分标准,虱螨脲在江西红壤中的降解半衰期介于3~6个月,属于中等降解农药,在太湖水稻土和东北黑土中的降解半衰期介于1~3个月,属于较易降解农药。

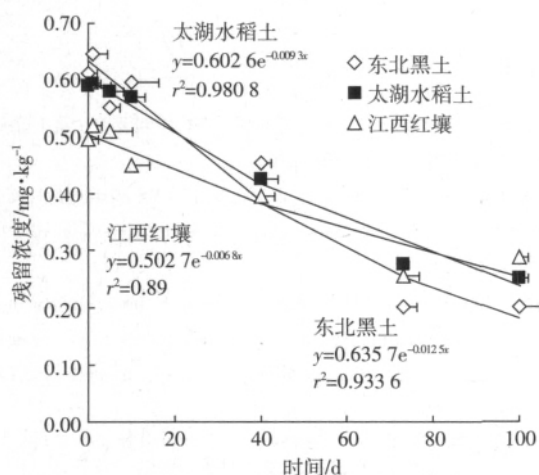


图1 虱螨脲在土壤中的降解动态

Figure 1 Degradation curve of lufenuron in soils

避光条件下,农药在土壤中的降解作用主要为微生物降解与水解作用,与土壤有机质含量和土壤pH等因素有关。土壤有机质含量高,有利于土壤微生物的生存与繁殖,使农药微生物降解作用增强;土壤pH值主要影响农药在土壤环境中的水解性能^[11]。本研究这3种土壤的有机质含量依次为东北黑土>太湖水稻土>江西红壤,虱螨脲土壤降解作用强弱与有机质含量变化规律一致;同时笔者水解试验表明,25℃条件下,pH对虱螨脲的水解作用影响不大,说明微生物降解是虱螨脲在土壤中主要的降解作用,即土壤有机质含量是影响其在土壤中降解的重要因素之一。

2.2 虱螨脲在土壤中的吸附

农药在土壤中的吸附性,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,易造成地下水与周围环境的污染。

2.2.1 不同土壤对虱螨脲吸附作用的影响

由于虱螨脲水溶性极小,无法按常规方法设置不同初始浓度进行吸附试验,本试验根据水相与固相中虱螨脲浓度的分配来计算吸附系数 K_d ,即通过方程 $C_s = K_d \times C_e^{1/n}$ (C_s 为土壤对虱螨脲的吸附浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为溶液中农药平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $n=1$)求得Freundlich方程参数见表2。

表2 虱螨脲土壤吸附系数

Table 2 Parameters of the Freundlich equation for lufenuron adsorption in three kinds of soils

供试土壤	$C_e/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_s/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	K_d
江西红壤	0.008 6±4.3	1.128	131.2
太湖水稻土	0.011 4±11.2	1.362	119.5
东北黑土	0.009 8±3.6	1.484	151.4

吸附系数(K_d)代表土壤对农药吸附的程度和强弱^[12-14]。由表2可见,虱螨脲在3种土壤中的吸附量差异不大,其 K_d 变化范围为119.5~151.4。 K_d 越大,表明虱螨脲在土壤中的吸附能力越强,虱螨脲在3种土壤中的吸附强弱顺序依次为东北黑土>江西红壤>太湖水稻土。

2.2.2 虱螨脲在土壤中的吸附自由能(ΔG)

土壤吸附过程中吸附自由能的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,可推断土壤对农药吸附的机制。当吸附自由能绝对值小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,为物理吸附,反之为化学吸附。属于物理吸附的农药,吸附平衡速率较快,吸附是可逆过程;而化学吸附的吸附平衡速率较慢,吸附不可逆,施入土壤后易钝化而失去活性^[15]。土壤对农药吸附自由能与有机质吸附常数(K_{om})的关系为

$$\Delta G = -RT \ln K_{om}$$

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 为绝对温度, K ; K_{om} 为单位土壤有机质的吸附常数, $K_{om}=K_d/\text{土壤有机质含量} \times 1000$ 。

不同土壤对虱螨脲农药吸附的自由能变化列于表3。可见3种土壤对虱螨脲农药吸附的自由能变化均为负值,说明土壤对虱螨脲的吸附作用为放热反应,降低温度有利于吸附的进行。虱螨脲在3种土壤中吸附自由能变化均小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据McCall分类法^[16],虱螨脲在土壤中的吸附为物理吸附。

表3 不同土壤对虱螨脲农药吸附的自由能变化

Table 3 Free energy change for lufenuron adsorption in the three soils

土壤	K_d	K_{om}	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
江西红壤	131.2	13 199	-23.5
太湖水稻土	119.5	9 484	-22.7
东北黑土	151.4	8 906	-22.5

2.2.3 土壤性质对虱螨脲吸附的影响

农药在土壤中的吸附能力与农药性质、土壤理化

性质有关,对离子型农药吸附而言,土壤 pH 值、有机质和黏土矿物含量是影响其吸附的重要因素;对于非离子型农药,由于疏水键和范德华力的作用,土壤有机质对农药吸附的影响就更为重要,但当其含量较低时,土壤其他性质如土壤类型、pH、粘粒和水合氧化物种类也是应考虑的影响因素^[17-18]。虱螨脲在江西红壤、太湖水稻土和东北黑土中的单位土壤有机质吸附常数分别为 13 172、9 484 和 8 905,太湖水稻土与东北黑土的 K_{om} 值相近,说明虱螨脲在这 2 种土壤中的吸附主要为农药分子与土壤有机质之间的作用,而江西红壤中的 K_{om} 值明显高于上述 2 种土壤,说明在有机质作用的基础上,土壤粘粒含量(即土壤质地)发挥了重要作用。

2.3 虱螨脲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垂直剖面向下的运动,是农药在水-土壤颗粒之间吸附-解吸或分配的一种综合行为,农药的淋溶作用即移动性能,是评价农药是否会进入地下水从而对地下水产生污染影响的重要依据之一。虱螨脲在不同土壤薄层中的移动试验结果见表 4。可见,当展开剂到达薄板前沿 11.5 cm 时,虱螨脲在太湖水稻土、东北黑土和江西红壤中均移动至薄层的 3 cm 处。因此,虱螨脲农药在 3 种土壤中的比移值 R_f ($R_f = l/L_{max}$ = 农药在薄板上移动的最远距离/原点 to 展开剂前沿的距离)均为 0.190,属于不易移动农药,这与虱螨脲水溶解度小、吸附性强有很大关系。

表 4 虱螨脲在不同土壤薄层中的移动试验结果($n=3$)

Table 4 Distribution of lufenuron in different soil thin layers($n=3$)

编号	土壤分段/ cm	太湖水稻土/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	东北黑土/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	江西红壤/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	1~2	14.4±2.1	14.5±1.5	14.4±3.3
2	2~3	3.58±1.5	2.64±2.3	1.39±1.7
3	3~4	—	—	—
4	4~5	—	—	—
5	5~6	—	—	—
6	6~8	—	—	—
7	8~10	—	—	—
8	10~11.5	—	—	—

3 结论

虱螨脲在江西红壤、太湖水稻土、东北黑土中的降解符合一级动力学方程,其半衰期分别为 101、74.5 d 和 55.5 d,说明土壤有机质含量是影响虱螨脲土壤降解的重要因素之一。

土壤对虱螨脲具有较强的吸附性,土壤有机质和粘粒含量越高,吸附性越强。3 种土壤对虱螨脲的吸附自由能变化均小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,属于物理吸附作用。

虱螨脲在土壤中不易移动,正常施用不会造成地下水污染。

参考文献:

- [1] 韩红新, 吴莉宇, 徐 志, 等. 液质联用(ESI)检测蔬菜中 4 种农药残留[J]. 农药, 2008, 47(3): 198-200.
HAN Hong-xin, WU Li-yu, XU Zhi, et al. LC-MS method for determination of 4 pesticides residues in vegetables [J]. *Agrochemicals*, 2008, 47(3): 198-200.
- [2] Garcia M D Gil, Galera M Martinez, Valverde R Santiago. New method for the photo-chemiluminometric determination of benzoylurea insecticides based on acetonitrile chemiluminescence[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007(387): 1973-1981.
- [3] 姚永生, 李春芳, 周永峰. 虱螨脲对棉铃虫的生物活性及应用研究[J]. 江西棉花, 2009, 31(2): 19-21.
YAO Yong-sheng, LI Chun-fang, ZHOU Yong-feng. Studies on bioactivity and application techniques of lufenuron against *Helicoverpa armigera*[J]. *Jiangxi Cotton*, 2009, 31(2): 19-21.
- [4] 郑立国, 杨仁斌, 李 蓓, 等. 虱螨脲在棉花和土壤中的残留动态[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(3): 109-112.
ZHENG Li-guo, YANG Ren-bin, LI Bei, et al. Residues and degradation of lufenuron in cotton and soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2009, 25(3): 109-112.
- [5] EPA. Fate, transport and transformation test guidelines OPPTS 835[S]. 3300 soil biodegradation, 1998.
- [6] EPA. Fate, transport and transformation test guidelines OPPTS 835[S]. 4100 aerobic soil metabolism and OPPTS 835. 4200 Anaerobic Soil Metabolism, 2008.
- [7] EPA. Fate, transport and transformation test guidelines OPPTS 835[S]. 1220 sediment and soil adsorption/desorption isotherm, EPA712-C-98-048, 1998.
- [8] EPA. Fate, transport and transformation test guidelines OPPTS 835[S]. 1230 adsorption/desorption(batch equilibrium), EPA712-C-08-009, 2008.
- [9] EPA. Fate, transport and transformation test guidelines OPPTS 835[S]. 1240 leaching studies, EPA712-C-08-010, 2008.
- [10] EPA. Fate, transport and transformation test guidelines OPPTS 835[S]. 1210 soil thin layer chromatography, EPA712-C-98-047, 1998.
- [11] 蔡玉琪, 石利利, 单正军. 哒螨灵农药在土壤中的降解吸附和移动特性[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9): 1948-1951.
CAI Yu-qi, SHI Li-li, SHAN Zheng-jun. Degradation, adsorption and migration of pyridaben in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9): 1948-1951.
- [12] 司友斌, 周 静, 王兴祥, 等. 除草剂芥嘧磺隆在土壤中的吸附[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 122-125.

- SI You-bin, ZHOU Jing, WANG Xing-xiang, et al. Adsorption of ren-sulfuron-methyl in soil[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(3) :122-125.
- [13] Pusino A, Fiori M G, Braschi I, et al. Adsorption and desorption of tria-sulfuron by soil [J]. *J Agri Food Chem*, 2003, 51 :5350-5354.
- [14] 欧晓明, 余淑英, 罗 玲, 等. 新农药硫脲醚在土壤上的吸附 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2) :577-582.
- OU Xiao-ming, YU Shu-ying, LUO Ling, et al. Adsorption of novel oxime insecticide HNPC-A9908 on soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2) :577-582.
- [15] 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.
- [16] McCALL P J. Test protocol for environmental fate and movement of toxicants[C]. Proceedings of AOAC. Washington DC :Association of Official Analytical Chemists, 1980 :89-109.
- [17] Bresnahan G, Dexter A, Koskinen W, et al. Influence of soil pH sorption interactions on the carry over of fresh and aged soil residues of imazamox [J]. *Weed Research*, 2002, 42 :45-51.
- [18] SINGH N. Sorption behavior of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50 :6434-6439.
- [19] 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.