

• 研究论文 •

毒死蜱、联苯菊酯在模拟房屋白蚁预防施工的 野外试验地的残留动态研究

林 雁*, 黄晓光, 张锡良

(南京市白蚁防治研究所, 江苏 南京 210004)

摘 要: 研究了在野外条件下不同施药量和不同处理方法毒死蜱和联苯菊酯在土壤中的降解动态。结果表明, 联苯菊酯的持效期比毒死蜱的长。在白蚁防治推荐使用浓度下, 两种农药在有覆盖处理组的降解都比无覆盖处理组的慢。同时, 施药量对降解速率有重要影响。毒死蜱在施药量 30 g/m^2 、 20 g/m^2 有覆盖处理组及 30 g/m^2 无覆盖处理组的半衰期依次为 186.3、171.3、60.2 d。在施药量为 1.875 g/m^2 、 1.250 g/m^2 有覆盖处理组及 1.875 g/m^2 无覆盖处理组中, 联苯菊酯的半衰期依次为 302.6、203.3、107.0 d。

关键词: 毒死蜱; 联苯菊酯; 白蚁; 土壤残留

中图分类号: S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)02-0143-04

Study on Residue of Chlorpyrifos and Bifenthrin in Field Soil Simulating House Termite Prevention Treatment

LIN Yan*, HUANG Xiao-guang ZHANG Xi-liang

(Nanjing Termite Control Institute, Nanjing 210002 China)

Abstract The residue of chlorpyrifos and bifenthrin in field soil at different dosage and treatment with or without covering was studied at termite application rates. The results showed that bifenthrin was more stable than chlorpyrifos. The rate of degradation of two termiticides in treatment with covering was slower than without covering and the initial concentration of termiticides in soil had important effect on their degradation rate. The half-life of chlorpyrifos in 30 g/m^2 and 20 g/m^2 treatment with covering was 186.3 days and 171.3 days, but it was decreased to 60.2 days in 30 g/m^2 treatment without covering. As for bifenthrin, the half-life was 302.6, 203.3, 107.0 days respectively in order in 1.875 g/m^2 and 1.250 g/m^2 treatment with covering and 1.875 g/m^2 treatment without covering.

Key words chlorpyrifos, bifenthrin, termite, residue in soil

随着高毒、高残留的有机氯、有机砷在我国白蚁防治行业逐渐被淘汰和禁止使用, 一些高效低毒的替代化学农药已成为目前白蚁防治的主要药物, 如联苯菊酯、毒死蜱等。联苯菊酯是由 FMC

公司研究开发的拟除虫菊酯类杀虫剂^[1], 其在白蚁防治上的应用是制剂 B iflex TC 于 1995 年在澳大利亚获得登记的。我国近几年来才逐渐在白蚁防治上大规模地使用联苯菊酯。毒死蜱属有机

收稿日期: 2005-12-01; 修回日期: 2006-05-25.

作者简介: * 林雁 (1975-), 女, 广东省罗定市人, 通讯作者, 硕士, 工程师, 主要从事白蚁防治及相关药物的研究. 通讯地址: 南京市太平南路 74 号南京市白蚁防治所 (210002); 联系电话: 025-84521923; E-mail: linyann@yahoo.com.cn

磷类,是美国陶氏化学公司于 1965 年开发的广谱性杀虫剂^[2]。在我国,毒死蜱用于白蚁防治的时间比联苯菊酯要早得多,早在 1999 年(氯丹禁止和淘汰使用时)前,就有少量使用,在 1999 年后,开始大量使用。

有关毒死蜱在土壤中的降解, Cink 等研究发现,土壤 (pH 7.8) 湿度和使用浓度可影响毒死蜱的降解,在 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 浓度下,施药 12 周后土壤中仅剩 5% 的毒死蜱,而在 $1\,000\text{ }\mu\text{g/g}$ 浓度下,土壤中还保留 57% 的毒死蜱^[3]。Racke 等也报道了土壤湿度、温度和使用浓度对毒死蜱的降解有重要影响^[4]。吴慧明等研究了不同浓度毒死蜱在灭菌和未灭菌土壤中的降解规律,发现浓度不同则降解速度不同,且毒死蜱在灭菌土壤中的降解速度比在未灭菌土壤中慢^[5]。对拟除虫菊酯类杀白蚁剂的研究报道主要集中在测定药剂对白蚁的触杀效果和驱避作用上,在降解和残留动态方面的研究很少。Goh 等研究了在野外条件下 6 种杀白蚁剂(联苯菊酯、毒死蜱、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯及丙胺磷)的持效性,发现丙胺磷的持效期最短,氯菊酯和氰戊菊酯的较长^[6]。在土壤和建筑物基础材料中按白蚁防治的使用比例喷洒联苯菊酯、毒死蜱和吡虫啉后,在室内条件下,24 个月后毒死蜱分解了 75%~90%,联苯菊酯分解了 31%~36%,吡虫啉分解了 37%~40%。另外,土壤湿度对联苯菊酯和吡虫啉的降解影响不大^[7]。

笔者采用模拟房屋白蚁预防施工现场的野外试验方法,用一定浓度的毒死蜱和联苯菊酯的稀释水溶液在白蚁防治推荐使用剂量下浇灌处理疏松土壤,再用混凝土水泥板覆盖,研究了它们在土壤中的残留和降解动态。

1 材料与方法

1.1 药剂及试剂

标准品:毒死蜱 (chlorpyrifos, 纯度 99%)、联苯菊酯 (bifenthrin, 纯度 97.8%),均由国家农药质量监督检测中心(北京)提供。质量分数为 40% 的枫蚁平乳油(有效成分为毒死蜱,苏州市江枫白蚁防治有限公司产品);5% 的联苯菊酯悬浮剂(常州晔康化工制品有限公司产品)。石油醚 (60~90℃)、丙酮、乙酸乙酯等均为分析纯。无水硫酸钠,450℃灼烧 4 h,在马弗炉中冷却至 100℃左右时,趁热转移到干燥器中冷却至室温贮存备用。

1.2 土样及药剂处理

在江苏省南京市中山陵钟山干部疗养院的林地里选择一块土质疏松、石块较少的地块,土壤 pH 值在 7.1 左右,壤土。除去土壤表面的枯枝落叶和杂草,暴露出土层,整理出 $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ 的样地,共 21 块,每样地边缘间距 1 m 左右。

40% 枫蚁平乳油的使用浓度(有效成分质量分数,下同)为 1%;5% 联苯菊酯悬浮剂的使用浓度为 0.062 5%。每种药液在其使用浓度下按 2 L/m^2 和 3 L/m^2 的剂量用稀释水溶液浇灌处理样地的土壤,即毒死蜱处理的有效含药量为 20 g/m^2 和 30 g/m^2 ,联苯菊酯为 1.250 g/m^2 和 1.875 g/m^2 。处理后用混凝土水泥板直接覆盖。同时做 3 L/m^2 的无覆盖处理。每种处理重复 2~3 次,并设空白对照。

1.3 土壤取样

分别在施药 1、5、15、30、90、230、365 d 后用散装土取土器(直径约 5 cm)对每块样地 5 点梅花状取土,深度 20 cm。土样混合后放进有铝箔衬里的纸袋中,于阴凉遮光处存放,并在 48 h 内进行分析。分析前,如土壤过于潮湿,则需在室内稍阴干。土样最多在 4℃ 下存放 14 d 或在 -20℃ 下存放 6 周,分析后的剩余样品应在 -20℃ 下存放。必要时可再单独分析^[8]。

1.4 样品的前处理

将样品敲碎混匀后过 2 mm 筛,取 20 g 用滤纸包好,以 150 mL 石油醚-丙酮 (1:1, 体积比) 为溶剂,在索氏提取器中提取 4~6 h。将提取液转移至 500 mL 分液漏斗中,用 100 mL 质量分数为 5% 的氯化钠水溶液(联苯菊酯为 2% 硫酸钠水溶液)振荡,分出有机层,下层溶液用 $2 \times 50\text{ mL}$ 石油醚萃取,合并提取液,过无水硫酸钠层,并用少量石油醚淋洗。定容至 100 mL,供气相色谱分析。

1.5 气相色谱测定

仪器: SP-2000A,带 NPD 和 ECD 检测器。

色谱柱:石英毛细管色谱柱,0.53 mm (i.d.) $\times$ 30 m,内涂 OV-101 固定液,膜厚 1 μm 。

毒死蜱检测条件: NPD 检测器,柱温 205℃,检测器温度 220℃,汽化室温度 220℃。载气为氮气 ($\geq 99.999\%$) 7 mL/min ,氢气 5 mL/min ,空气 80 mL/min ,尾吹气为氮气 20 mL/min ,吹扫 2 mL/min ,不分流进样。

联苯菊酯检测条件: ECD 检测器,柱温 240℃,检测器温度 270℃,汽化室温度 280℃。载

气为氮气 ($\geq 99.99\%$) 7 mL/min, 尾吹气为氮气 30 mL/min 吹扫 2 mL/min, 不分流进样。

2 结果与分析

2.1 方法的添加回收率

在 20 g 土壤中添加不同浓度的毒死蜱或联苯菊酯标准品。每浓度重复 3 次。由表 1 可见, 回收率均在 80% 以上, 变异系数均小于 5%。

Table 1 Spiking recovery of chlorpyrifos and bifenthrin in soil				
Sample	Spiking level/(mg/kg)	Recovery (%)		
Chlorpyrifos	500	91.1	98.0	96.4
	50	97.0	95.2	99.9
	5	93.6	92.9	87.1
	CV	3.81		
Bifenthrin	50	94.1	90.8	99.0
	10	94.2	91.5	99.6
	2	92.7	90.0	98.7
	CV	4.74		

空白对照组的土壤中未检测出毒死蜱和联苯菊酯残留。

2.2 毒死蜱在土壤中的降解

试验结果(图 1)表明, 3 种处理条件下毒死蜱在土壤中的降解速率有明显区别。30 g/m²有覆

盖组降解最慢, 其次是 20 g/m²有覆盖组, 降解最快的是 30 g/m²无覆盖组。施药一年后, 毒死蜱在 30 g/m²有覆盖组的残留率为 20.5%, 20 g/m²有覆盖组和 30 g/m²无覆盖组的残留率分别为 15.0% 和 0.64%。

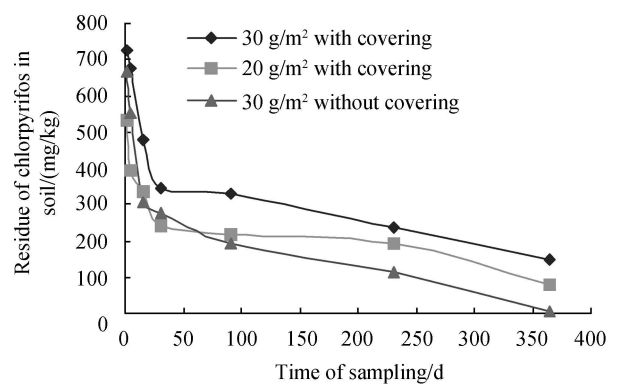


Fig 1 The degradation curves of chlorpyrifos in soil with different treatment

可见光照和挥发是影响毒死蜱在土壤中降解速率的重要因素之一。在 30 g/m²的处理中, 有覆盖组毒死蜱的半衰期为 186.3 d, 无覆盖组为 60.2 d(见表 2)。

Table 2 The degradation dynamics of bifenthrin and chlorpyrifos in soil					
Tem iticide	Treatm ent	Dynam ics equation of deg radation	r	Half life T _{1/2} /d	T ime of 95% deg radation/d
B ifenthrin	1. 875 g/m ² w ith covering	C _i = 22.397e ^{-0.00229t}	-0.842	302.6	1308
	1. 250 g/m ² w ith covering	C _i = 15.830e ^{-0.00341t}	-0.788	203.3	878.7
	1. 875 g/m ² w ithout covering	C _i = 22.157e ^{-0.00648t}	-0.980	107.0	462.5
Chlorpyrifos	30 g/m ² w ith covering	C _i = 546.487e ^{-0.00372t}	-0.920	186.3	805.2
	20 g/m ² w ith covering	C _i = 379.661e ^{-0.00405t}	-0.923	171.3	740.4
	30 g/m ² w ithout covering	C _i = 542.148e ^{-0.01152t}	-0.946	60.2	260.0

2.3 联苯菊酯在土壤中的降解

三种不同处理的联苯菊酯在土壤中的降解速率也有明显的差别。在 1.875 g/m²有覆盖组, 联苯菊酯的降解最慢, 其次是 1.250 g/m²有覆盖组, 降解最快的是 1.875 g/m²无覆盖组。处理一年后, 联苯菊酯在 1.875 g/m²有覆盖组的残留率为 33.7%, 1.250 g/m²有覆盖组和 1.875 g/m²无覆盖组分别为 21.4% 和 7.20% (图 2)。

同样, 光照和挥发对联苯菊酯在土壤中的降解速率也有重要的影响。在 1.875 g/m²处理中, 有覆盖组联苯菊酯的半衰期为 302.6 d, 无覆盖组

为 107.0 d(见表 2)。

从图 1 图 2 和表 2 的结果可以看出, 毒死蜱和联苯菊酯的初始浓度会影响其在土壤中的降解速率。在覆盖处理中, 毒死蜱在施药量为 30 和 20 g/m²处理组的半衰期分别为 186.3 和 171.3 d, 同样, 联苯菊酯在施药量为 1.875 和 1.250 g/m²处理组的半衰期分别为 302.6 和 203.3 d。说明农药在低浓度时降解较快, 在高浓度时降解较慢。

3 讨论

生物和非生物降解(光解、水解)是农药在土壤

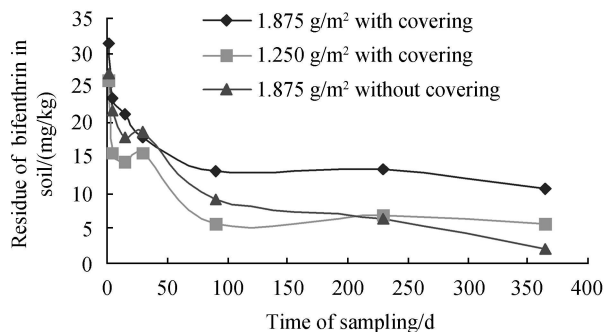


Fig 2 The degradation curves of bifenthrin in soil with different treatment

中降解的主要途径^[9]。已有研究表明,生物和非生物降解对毒死蜱在土壤中的降解和移动都很重要^[10]。毒死蜱在土壤中光解较快^[11]。在本试验中,施药处理后,无覆盖的毒死蜱和联苯菊酯都比有覆盖的降解快,原因主要是由于前者光解和挥发作用强,而后者光解和挥发作用弱甚至没有。普通农药在使用后一般不经过特殊处理,直接暴露在自然环境下,而白蚁防治药剂在房屋白蚁预防工程进行施药处理后,会很快被石子、砂砾、水泥等覆盖,药剂的光解和挥发作用很弱,降解较慢。

农药的初始浓度影响其在土壤中的持留性。同种农药在相同处理条件下,高浓度的比低浓度的半衰期长,其在土壤中的残留率也比低浓度的高^[3~5]。本试验的研究结果与文献报道一致。这可能是由于农药浓度高时微生物活动受到抑制,从而造成农药水解作用受到抑制以及非生物降解作用有限的缘故^[12~13]。

不同施药处理后,虽然联苯菊酯在土壤中的有效含量比毒死蜱的低,但其半衰期都比毒死蜱的长,前者为 107、203 和 303 d 后者为 60、171 和 186 d。施药一年后,联苯菊酯在土壤中的持留率为 7.2% ~ 33.7%,毒死蜱的为 0.64% ~ 20.5%。这说明联苯菊酯在土壤中的持留性和稳定性比毒死蜱的强,联苯菊酯的降解速度比毒死蜱的慢。这与 Baskaran 等^[7]的研究结果一致。

依据本试验中联苯菊酯和毒死蜱的消解方程和 Su Goil 等^[14~16]报道的这两种药剂对散白蚁 *R. flavipes* 穿透 5 cm 毒土柱的最低穿透阈值 (联苯菊酯为 1 mg/kg,毒死蜱为 8 mg/kg),可以大概预测联苯菊酯对白蚁的持效期约为 4 年,毒死蜱约为 3 年。如果施药量增加,持效期可能会更长些。

参考文献:

- [1] LIU Chang-ling (刘长令). Pesticides Information Manual in World (世界农药信息手册) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000. 12-14.
- [2] LIU Qian-kai (刘乾开). New Pesticides Application Manual (新编农药使用手册) [M]. Shanghai (上海): Shanghai Science and Technology Press (上海科学技术出版社), 1993. 84-86.
- [3] Cink J H, Coats J R. Effect of concentration, temperature, and soil moisture on the degradation of chlorpyrifos in an urban low soil [A]. Racke K D, Leslie A R. Pesticides in Urban Environments-Fate and Significance [C]. ACS Symposium Series 522. American Chemical Society, Washington, D C, 1993. 62-70.
- [4] Racke K D, Fontaine D D, Yoder R N, et al. Chlorpyrifos degradation in soil at tem iticidal application rates [J]. Pestic Sci, 1994, 42: 43-51.
- [5] WU Hui-ming (吴慧明), ZHU Guo-nian (朱国念). 毒死蜱在灭菌和未灭菌土壤中的降解研究 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学报), 2003, 5(4): 65-69.
- [6] Goil R E, Howell J R H N, Pawson B M, et al. Persistence and Bioavailability of tem iticides to subterranean termites (Isoptera: Rhinotermitidae) from five soil types and locations in Texas [J]. Sociobiology, 1996, 28: 337-363.
- [7] Baskaran S, Kookana R S, Naidu R. Degradation of bifenthrin, chlorpyrifos and imidacloprid in soil and bedding materials at tem iticidal application rates [J]. Pestic Sci, 1999, 55: 1222-1228.
- [8] Standards Australia. AS 3660.1-2000. Australian Standard TM Tem ite Management Part 1: New building work [S]. 68-71.
- [9] Guenzi W D (Edited) (W. D. 冈吉编). XIA Zheng-lu (夏增禄), ZHANG Li (张莉), SHEN Rui-zhen (沈瑞珍), et al. (Translated). Pesticides in Soil and Water (土壤和水中的农药) [M]. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1985. 76-93.
- [10] Racke K D, Steele K P, Yoder R N, et al. Factors affecting the hydrolytic degradation of chlorpyrifos in soil [J]. J Agric Food Chem, 1996, 44: 1582-1592.
- [11] YUE Yong-de (岳永德), WANG Ru-yi (王如意), TANG Feng (汤锋), et al. 毒死蜱在土壤中的光催化降解 [J]. J Anhui Agric Univ (安徽农业大学学报), 2002, 29(1): 1-3.
- [12] Hance R J, McKone C E. Effect of concentration on the decomposition rates in soil of atrazine, linuron and picloram [J]. Pestic Sci, 1971, 2: 31-34.
- [13] Oul T, Rothwell D F, Wheeler W B, et al. The effect of high 2,4-D concentrations on degradation and carbon dioxide evolution in soil [J]. J Environ Qual, 1978, 7: 241-246.
- [14] Su N Y, Scheffahn R H. Comparison of eleven soil termites against the formosan subterranean termite (Isoptera: Rhinotermitidae) [J]. J Econ Entomol, 1990, 83(5): 1918-1923.

(Ed. JIN SH)