

• 研究论文 •

毒死蜱和氰戊菊酯在土壤中的吸附与迁移

孙 扬¹, 杨 挺², 皇甫伟国², 李少南^{* 1}

(1. 浙江大学 农药与环境毒理研究所, 杭州 310029; 2 宁波市农产品质量检测中心, 浙江 宁波 315040)

摘 要: 为评估被用作白蚁预防药剂的毒死蜱和氰戊菊酯在土壤中的移动性, 采用平衡吸附法和薄层层析法分别测定了两种农药在浙江宁波地区的东钱湖土(粉砂质壤土)、青岭土(粉砂质壤土)和象山土(粉砂质黏壤土)3种土壤中的吸附常数(K_d)和迁移率(R_f)。结果表明, 两种供试药剂在东钱湖土中的吸附等温线线性化程度均较高, 而在青岭土和象山土中的吸附等温线均近似于“L”型。从 K_d 和有机质吸附常数 K_{oc} 的数值看, 氰戊菊酯在土壤中的吸附作用主要受土壤有机质因素影响, 而毒死蜱的吸附并非只受土壤有机质因素的影响。毒死蜱在3种供试土壤中的 K_d 和 R_f 值均高于氰戊菊酯。这表明由 K_d 值推测不同农药在土壤中的相对移动性可能会存在一定偏差。毒死蜱和氰戊菊酯在3种土壤中的 R_f 值由大到小的顺序为: 东钱湖土>青岭土>象山土; 而 K_d 值由大到小顺序为象山土>青岭土>东钱湖土。对 K_d 和 R_f 值与土壤理化性质的多元线性回归分析表明: 1) 土壤有机质含量和阳离子代换量在决定 K_d 和 R_f 值中所起的作用相互重叠; 2) 土壤有机质含量(或土壤阳离子代换量)和土壤黏粒含量是影响 K_d 和 R_f 值的关键因素, 而土壤pH值对于 K_d 和 R_f 值无决定性影响。

关键词: 毒死蜱; 氰戊菊酯; 吸附; 迁移; 土壤

中图分类号: S481.8 X592

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)04-0397-08

Adsorption and Mobility of Chlorpyrifos and Fenvalerate in Soils

SUN Yang¹, YANG Ting², HUANGFU Weigu², LI Shao-nan^{* 1}

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

2 Ningbo Agriculture Products Quality Detect Center, Ningbo 315040, Zhejiang Province, China)

Abstract Adsorption and mobility of two commonly used hydrophobic pesticides chlorpyrifos and fenvalerate were studied in three soils including Dongqianhu soil (a hillside yellow silty ban), Qingling soil (a yellow spot blue-purple silty ban), and Xiangshan soil (a light sea coast silty clay ban), using batch equilibrium technique and soil thin layer chromatography. The result indicated that Freundlich equations for Dongqianhu soil took a linear form, while the equations for Qingling soil and Xiangshan soil gave a form of “L” shape. Comparison between adsorption coefficient (K_d) and organic carbon correlative adsorption coefficient K_{oc} suggested that adsorption of chlorpyrifos by soils was not only affected by organic matter (OM) but also by clay content, whereas soil adsorption of fenvalerate was affected mainly by OM. From K_d point of view, chlorpyrifos was more strongly adsorbed than fenvalerate by soil components, whereas judged from mobility factors (R_f) chlorpyrifos was more mobile in soils than fenvalerate. It suggested that it was not reliable to infer relative mobility

收稿日期: 2007-06-04 修回日期: 2007-09-27

作者简介: 孙扬 (1981-), 男, 河南新蔡人, 硕士研究生, 现就职于农业部环境保护科研检测所; * 通讯作者 (Author for correspondence): 李少南 (1963-), 男, 江苏南道人, 博士, 副教授, 主要从事农药生态毒理和药理学研究. 联系电话: 0571-86971946 E-mail: snl@zju.edu.cn

基金项目: 宁波市青年科学基金 (2004A20010).

among pesticides Mobility of both chlorpyrifos and fenvalerate in soils was in order of Dongqianhu > Qingling > Xiangshan as scaled by R_f , whereas adsorptive capacity of soils to both chlorpyrifos and fenvalerate was in order of Xiangshan > Qingling > Dongqianhu as scaled by K_d . Single- and multi-variable linear regressions indicated that 1) There existed a functional superposition of OM and cation exchange capacity (CEC) in their determination of K_d and R_f . 2) Either OM and clay content or CEC and clay content was necessary and adequate precondition for determination of K_d and R_f . pH of soils was trivial in determination of K_d and R_f .

Key words chlorpyrifos; fenvalerate; adsorption; mobility; soil

目前用于构建控制白蚁危害的土壤化学屏障的候选农药主要包括有机磷和拟除虫菊酯类杀虫剂^[1]。根据作者对全国 11 个省 26 家白蚁防治单位进行的调查, 其中使用最多的药剂为毒死蜱 (18 家), 其后依次为氯菊酯、氰戊菊酯、联苯菊酯、吡虫啉、辛硫磷 + 氯菊酯。有关这些农药在土壤中的降解特性已有很多报道, 然而土壤化学屏障在野外的完整性和持效性不仅与其中药剂的降解性有关, 还受到药剂移动性能的影响。Leslie^[2]在建筑物地基两侧按推荐剂量施药, 1a 后检测地基内侧土壤中的农药含量, 发现毒死蜱、异柳磷、氯氰菊酯 (两种剂型)、氯菊酯 (剂型之一) 分别比初始含量下降 9.4%、72%、68%、53% 和 34%, 而氰戊菊酯和氯菊酯 (剂型之二) 分别比初始含量上升 26% 和 10%。这种上升显然是由药剂在土壤中的垂直移动而引起的。构建土壤化学屏障的农药一经选定, 则在此后相当长时间内, 该屏障对白蚁的控制效果均会受到所选药剂的影响。研究白蚁预防药剂的土壤移动性, 可以加深人们对药剂的认识, 指导人们选择适合当地地质水文条件的农药品种开展白蚁预防工作。

农药在土壤中的移动性大小可以通过吸附常数 (K_d) 或比移值 (R_f) 来衡量^[3~6]。Singh 和 Raj Kumar^[7]检测了氰戊菊酯、氯氰菊酯和溴氰菊酯 R_f 值的大小。李界秋等^[8]检测了毒死蜱在土壤中的 R_f 值。李界秋等^[8]和石利利等^[9]检测了土壤对毒

死蜱的 K_d 值。迄今尚未见有人系统检测和比较毒死蜱和氰戊菊酯这两种在国内外用量较大的白蚁预防药剂的 K_d 和 R_f 值。作者以浙江宁波地区的青岭土、象山土和东钱湖土为供试土壤, 采用平衡吸附法和薄层层析法研究了毒死蜱和氰戊菊酯在土壤上的吸附和迁移, 同时对土壤各理化参数与 K_d 和 R_f 值之间的关系进行多元回归分析, 确定了影响 K_d 和 R_f 值大小的关键因子, 旨在为白蚁预防药剂野外移动性的合理预测提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试药剂

氰戊菊酯 (fenvalerate) 原药, 纯度 90%, 由杭州庆丰农化有限公司提供; 毒死蜱 (chlorpyrifos) 原药, 纯度 96.9%, 由浙江新农化工股份有限公司提供。水为无菌蒸馏水。其他试剂均为分析纯。

1.2 供试土壤

东钱湖土和青岭土均属粉砂质壤土, 前者采自宁波市东钱湖沿湖山坡林地, 后者采自宁波市农科院附近农田; 象山土属粉砂质黏壤土, 采自象山海涂。土壤阴干, 过 80 目筛 (筛孔直径 160~250 μm), 以 2.5 Mrad 的 ⁶⁰Co γ 射线照射灭菌后备用。土壤的部分理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的部分理化性质
Table 1 Selected physicochemical properties of test soils

土壤 Soils	土壤有机质含量 Soil organic matter OM (%)	土壤酸碱性 Soil acidity (pH)	阳离子代换量 Cation exchange capacity, CEC / (cmol/kg)	黏粒 Clay ^a (%)	粉砂 Silt ^b (%)	砂粒 Sand ^c (%)
东钱湖土 Dongqianhu soil	0.42	4.54	15.09	8.23	67.27	24.50
青岭土 Qingling soil	2.52	5.99	37.97	7.98	70.19	21.83
象山土 Xiangshan soil	2.56	7.93	38.14	16.8	81.62	1.58

注: ^a 粒径 $\leq 2 \mu\text{m}$ 的土壤颗粒; ^b 粒径 2~20 μm ; ^c 粒径 20~2000 μm 。
Note: ^a Soil particles with diameter of $\leq 2 \mu\text{m}$; ^b Soil particles with diameter of 2~20 μm ; ^c Soil particles with diameter of 20~2000 μm .
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.3 试验设计

1.3.1 平衡吸附 参照“化学农药环境安全评价实验准则”^[6]进行。将 3 g 过筛土壤置于 250 mL 三角瓶中, 加入药剂浓度为 C_0 的水溶液, 使水土比 (V/W) 分别为 20:1 (毒死蜱) 和 10:1 (氰戊菊酯)。在 0.1~5.0 mg/L 之间, 共设置 5 个不同的 C_0 , 每浓度设 3 个重复。将三角瓶放入恒温振荡器中, 在 25℃ 下振荡平衡 24 h 移入离心管, 在 4 000 r/min 下离心 10 min, 吸取上清液 20 mL, 检测水样中的农药浓度。根据吸附前后水溶液中农药浓度的变化推算出达到平衡时土壤对农药的吸附量 (C_s):

$$C_s = (C_0 - C_e) \times V_0 \times M_s^{-1}$$

式中 C_0 和 C_e 分别为水中农药的初始浓度和吸附达到平衡时的浓度 (mg/L), V_0 和 M_s 分别为吸附实验中所用的水的体积 (L) 和土壤用量 (kg)。

吸附达到平衡时土壤和水中农药量的比率, 即吸附率 (R_{ad}) 由下列公式求出:

$$R_{ad} = C_s \times M_s \times 100 \times C_0^{-1} \times V_0^{-1}$$

1.3.2 薄层层析 参照文献 [6] 进行。称取过筛土壤 12 g 置于 100 mL 烧杯中, 加入蒸馏水调成稀泥浆, 涂于 7.5 cm × 18 cm 玻璃板上, 土层厚度控制在 0.50~0.75 mm 之间, 于室温下自然风干。将毒死蜱和氰戊菊酯分别用丙酮和正己烷溶解并配制成 500 mg/L 的药液。每块薄板点药液 10 μL, 以蒸馏水为展开剂在室温 (25℃) 下展开。每种药剂和每种土壤的组合设 3 个重复。层析结束后按 1.5 cm 间距分节收集薄板上的土壤, 检测每节土样中的农药残留量, 按下式求出农药在薄板上的比移值 (R_f)。

$$R_f = (\sum Z_i \times M_i) \div (Z_w \times \sum M_i)$$

式中, i 表示薄板被分割的节数; Z_i 表示从薄板第 i 节到原点的平均距离 (cm); Z_w 表示展开剂前沿移动的距离; M_i 表示薄板第 i 节中农药的含量。

1.4 农药残留分析

1.4.1 样品提取与净化 参照石利利等^[9]和林雁等^[10]的方法进行。

1.4.1.1 土样中毒死蜱和氰戊菊酯的提取与净化

毒死蜱: 将土样置于 100 mL 具塞三角瓶中,

加入蒸馏水 8 mL 和丙酮 20 mL, 在振荡器上振荡 1.5 h 抽滤, 滤渣用 10 mL × 3 丙酮洗涤。合并滤液于 125 mL 平底烧瓶中, 在旋转蒸发器上浓缩。余下的液体移入分液漏斗, 加入质量分数为 3% 的硫酸钠水溶液 20 mL, 用 30 mL × 3 石油醚萃取, 提取液经无水硫酸钠脱水后合并于 250 mL 平底烧瓶中, 浓缩至 1~2 mL, 用氮气吹干, 用石油醚定容至 10 mL, 供 GC-ECD 测定。

氰戊菊酯: 将土样置于 100 mL 具塞三角瓶中, 加入蒸馏水 4 mL 和混合溶剂 (石油醚-丙酮 = 1:1, 体积比) 40 mL, 在振荡器上振荡 1 h 抽滤, 滤渣用 20 mL × 3 混合溶剂淋洗, 合并滤液, 转入盛有 20 mL 质量分数为 3% 的硫酸钠水溶液的分液漏斗中, 依次用 20 mL 和 30 mL × 2 石油醚萃取, 合并提取液, 经无水硫酸钠脱水, 浓缩至 1~2 mL, 用石油醚定容至 10 mL, 供 GC-ECD 测定。

1.4.1.2 水样中毒死蜱和氰戊菊酯的提取与净化 水样经 30 mL × 3 石油醚萃取后, 有机相经无水硫酸钠干燥, 浓缩至 1~2 mL, 用氮气吹干, 石油醚定容至 10 mL, 供 GC-ECD 测定。

1.4.2 色谱分析条件 HP6890 气相色谱仪 (美国惠普公司), 带电子捕获检测器; 色谱柱: ZB-1 石英毛细管柱 (30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

毒死蜱: 色谱柱 200℃; 载气为氮气 (2 mL/min); 进样口温度 260℃, 检测器温度 260℃, 进样量 1.0 μL。此时毒死蜱的保留时间约为 5.60 min。

氰戊菊酯: 色谱柱初始温度 80℃, 以 30℃/min 升到 240℃, 再以 10℃/min 升到 260℃, 保持 8 min; 进样口温度 250℃; 检测器温度 300℃; 恒压 15 psi 进样量 1.0 μL。此时氰戊菊酯的保留时间约为 13.1 min (α -异构体)。

1.5 统计方法

应用 DPS 数据处理系统, 按照“试验统计”→“次数分布及平均数比较”→“student t 测验”路径分析同一种土壤中两种药剂的移动性差异。

应用 DPS 数据处理系统, 按照“试验统计”→“方差分析”→“完全随机涉及方差分析”→“单因素统计分析”路径分析同一种药剂在 3 种不同土壤中的移动性差异。

应用 SPSS 统计分析软件, 按照“Analyze”→“Regression”→“Linear”路径建立多元线性回归方程。

2 结果与分析

试验结果见表 3

2 3 土壤薄层层析

毒死蜱和氰戊菊酯在土壤薄板上的移动性试

2 1 方法的回收率

两种药剂在青岭土和水中添加回收的结果见表 2

验结果见表 4。

2 2 平衡吸附

毒死蜱和氰戊菊酯在 3 种土壤中的平衡吸附

表 2 毒死蜱和氰戊菊酯在青岭土和水中的添加回收率
Table 2 Recovery of chlopyrifos and fenvalerate from Qingling soil and water

样品 Samples	添加浓度 Fortified concentration	毒死蜱 Chlopyrifos		氰戊菊酯 Fenvalerate	
		回收率 Recovery ^a (%)	变异系数 CV (%)	回收率 Recovery ^a (%)	变异系数 CV (%)
土样 Soil	0.10 mg/kg	98.51±0.80	0.81	93.22±3.73	4.01
	1.0 mg/kg	101.23±3.41	2.97	94.80±2.54	2.68
	10 mg/kg	95.27±2.20	2.31	96.44±1.74	1.81
水样 Water	0.1 mg/L	92.87±2.53	2.72	90.52±1.25	1.38
	1.0 mg/L	93.32±1.71	1.83	95.76±2.11	2.20
	10 mg/L	96.58±3.17	3.28	96.07±2.83	2.95

注: ^a 三次重复实验的平均值 ±SD。Note: ^a Average of three replicates ±SD.

表 3 三种土壤对毒死蜱和氰戊菊酯的吸附作用
Table 3 Adsorption of chlopyrifos and fenvalerate in the soils

土壤 Soils	C ₀ /(mg/L)	毒死蜱 Chlopyrifos			氰戊菊酯 Fenvalerate		
		C _e ^a /(mg/L)	C _s /(mg/kg)	R _{ad} /(%)	C _e ^a /(mg/L)	C _s /(mg/kg)	R _{ad} /(%)
东钱湖土 Dongqianhu soil	0.1	0.0273±0.0014	1.454±0.207	72.72±2.33	0.0602±0.0074	0.5987±0.045	59.87±3.89
	0.5	0.0684±0.0053	8.632±0.517	86.32±2.89	0.3105±0.0242	2.930±0.869	58.60±2.36
	1	0.1695±0.0219	16.61±0.69	83.05±3.55	0.5927±0.1466	6.049±1.335	60.49±3.19
	2	0.2919±0.0246	34.16±2.39	85.40±2.74	1.165±0.303	12.23±1.85	61.17±4.78
	5	0.7201±0.0680	85.60±3.47	85.60±1.62	2.878±0.455	30.81±4.27	61.62±0.97
青岭土 Qingling soil	0.1	0.0095±0.0013	1.809±0.319	90.46±3.65	0.0264±0.0063	0.8240±0.2016	82.40±2.46
	0.5	0.0284±0.0076	9.431±1.267	94.31±3.23	0.1390±0.0082	4.073±0.626	81.47±3.32
	1	0.0852±0.0241	18.30±1.67	91.48±1.46	0.2236±0.0414	8.509±1.006	85.09±2.47
	2	0.1204±0.0543	37.59±3.14	93.98±3.67	0.3857±0.0763	17.43±1.69	87.14±1.85
	5	0.2694±0.0738	94.61±4.42	94.61±1.68	0.8028±0.1355	44.65±2.71	89.30±3.61
象山土 Xiangshan soil	0.1	0.0083±0.0016	1.833±0.463	91.67±3.16	0.0243±0.0061	0.8380±0.0842	83.80±2.25
	0.5	0.0314±0.0051	9.372±1.784	93.72±2.95	0.1181±0.0065	4.213±0.762	84.25±2.70
	1	0.0504±0.0120	18.99±1.64	94.96±2.77	0.1813±0.0437	8.791±0.736	87.91±3.16
	2	0.0751±0.0116	38.50±2.05	96.24±1.80	0.4048±0.0633	17.30±3.23	86.51±2.01
	5	0.1273±0.0532	97.45±5.28	97.45±2.06	0.7816±0.1486	44.79±4.34	89.58±4.21

注: ^a 三次重复实验的平均值 ±标准差。Note: ^a Average of three replicates ±SD.

表 4 农药在土壤薄板上的比移值 (R_f)
Table 4 Mobility factors (R_f) of pesticides on soil plate

土壤 Soils	R _f ±SD (n = 3)	
	毒死蜱 Chlopyrifos	氰戊菊酯 Fenvalerate
东钱湖土 Dongqianhu soil	0.2771±0.0052	0.1635±0.0385
青岭土 Qingling soil	0.2167±0.0061	0.1244±0.0236
象山土 Xiangshan soil	0.1493±0.0026	0.1076±0.0053

t 值测验表明, 毒死蜱在 3 种供试土壤中的 R_f 值均高于氰戊菊酯 ($P < 0.01$)。基于 Duncan's 新复极差测验的多重比较显示, 毒死蜱和氰戊菊酯在 3 种土壤中的 R_f 值分别有极显著差异 ($P < 0.01$), R_f 值大小顺序均为: 东钱湖土 > 青岭土 > 象山土。

3 讨论

3.1 平衡吸附

欧晓明等^[11]在研究腐植酸和黏土矿物对杀虫剂硫脲醚的吸附时, 发现腐植酸和黏土矿物的吸附等温线分别呈“L”型和“S”型。在本试验中, 依据表 3 数据绘制的吸附等温线形状与“L”型近似, 特别是青岭土和象山土, 它们所对应的吸附等温线“L”型特征比东钱湖土更为明显 (图 1 和图 2)。

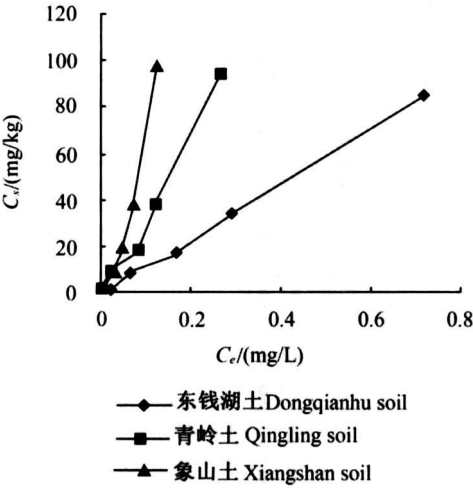


图 1 毒死蜱在不同类型土壤中的吸附等温线
Fig 1 Isotherm adsorption curves of chlorpyrifos in different soils

以表 3 所列的 C_e 值为自变量, C_s 值为因变量, 以 DPS 数据处理系统内预置的幂函数为模

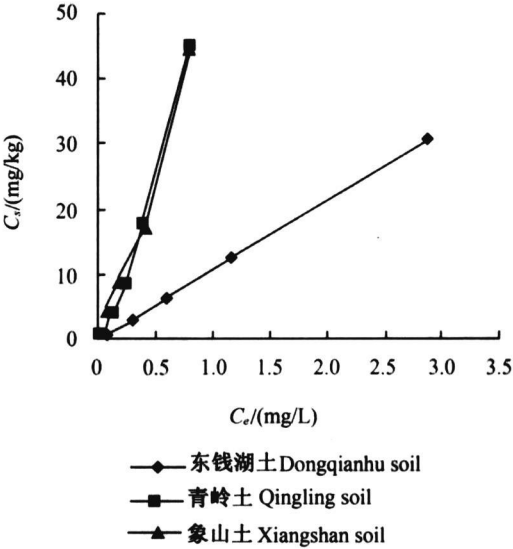


图 2 氰戊菊酯在不同土壤类型中的吸附等温线
Fig 2 Isotherm adsorption curves of fenvalerate in different soils

型进行回归分析, 由此建立的 Freundlich 方程见表 5。

从表 5 中可以看出, 毒死蜱和氰戊菊酯在 3 种土壤中的吸附自由能 (ΔG) 分别介于 22.34~26.85 和 18.69~18.82 kJ/mol 之间。其数值均小于 40 J/mol, 表明两种杀虫剂在 3 种土壤中的吸附均属于物理吸附^[8, 12, 13]。从表 5 中还可以看出, 东钱湖土对氰戊菊酯的 K_d 值明显低于青岭土和象山土, 然而 3 种土壤对于氰戊菊酯的 K_{oc} 值差异不大, 这预示着氰戊菊酯在土壤中的吸附主要受有机质 (OM) 含量影响。三种土壤对于毒死蜱的 K_d 值差异明显, 其大小顺序为: 象山土 > 青岭土 > 东钱湖土; 用 K_{oc} 值衡量时, 其大小顺序变更为: 象山土 > 东钱湖土 > 青岭土, 但三者之间差异仍很明显。这说明除了 OM 之外, 毒死蜱在土壤中的吸附可能还受到其他因素的影响。

表 5 两种杀虫剂的 Freundlich 方程
Table 5 Freundlich equations of the two pesticides

土壤 Soils	毒死蜱 Chlorpyrifos			氰戊菊酯 Fenvalerate		
	$C_s = K_d \times C_e^{1/n} (r^2)$	K_{oc}^a	ΔG^b	$C_s = K_d \times C_e^{1/n} (r^2)$	K_{oc}^a	ΔG^b
东钱湖土 Dongqianhu soil	$C_s = 121.4088 \times C_e^{1.093} (0.9980)$	29.255	23.33	$C_s = 15.7476 \times C_e^{1.031} (0.9999)$	3.794	18.69
青岭土 Qingling soil	$C_s = 477.7604 \times C_e^{1.234} (0.9928)$	18.958	22.34	$C_s = 100.877 \times C_e^{1.302} (0.9997)$	4.003	18.82
象山土 Xiangshan soil	$C_s = 3.537081 \times C_e^{1.743} (0.9997)$	138.167	26.85	$C_s = 102.309 \times C_e^{1.282} (0.9940)$	3.996	18.81

注: $K_{oc} = 100 \times K_d \div OM (\%)$ ^[8, 13]; $\Delta G = -RT / \ln K_{oc}$ (单位: kJ/mol 其中, $R = 8.309$ J/mol, $T = 273$)^[8, 12, 13]。
Note: $K_{oc} = 100 \times K_d \div OM (\%)$ ^[8, 13]; $\Delta G = -RT / \ln K_{oc}$ (Unit: kJ/mol)^[8, 12, 13]。

3.2 K_d 和 R_f 值的对比

K_d 和 R_f 值可以分别作为平衡状态和非平衡状态下农药与土壤相互作用强度的度量。由 K_d 值的比较结果发现, 3种供试土壤对毒死蜱的吸附力均强于对氰戊菊酯的。然而 R_f 值的比较结果显示, 毒死蜱在 3种供试土壤中的移动性均强于氰戊菊酯。Johnson等^[14]在研究两种除草剂 K_d 和 R_f 值与土壤理化参数的关系时发现, K_d 值与 OM 含量呈显著正相关, 而 R_f 值与 OM 含量的相关性并不明显。上述看似矛盾的现象反映了平衡和非平衡状态下农药与土壤相互作用的差别。由于这种差别的存在, 由 K_d 值预测不同农药在土壤中移动性的差别实际上存在一定的误差。农药在野外土壤中属于非平衡吸附。欧洲环境毒理和化学协会 (Society of Environmental Toxicology and Chemis-

try, SETAC-Europe)在其评价体系中认可在 K_d 和 R_f 中任选一项作为农药土壤环境行为的评价指标^[15]。但是本试验的结果提示人们, 有条件时最好用层析法, 而不是用平衡吸附法来评估药剂在野外土壤中的移动性能。

3.3 K_d 和 R_f 值与土壤理化性质的关系

分别以表 1 所提供的土壤有机质 (OM) % (X_1)、土壤 pH 值 (X_2)、土壤阳离子代换量 (CEC) (X_3)、土壤黏粒% (X_4) 作为自变量, 以表 4 和表 5 中的 R_f 值和 K_d 值作为因变量 (Y), 采用 SPSS 统计分析软件中的多重线性回归模型进行回归分析, 得到的回归方程及相关系数分别见表 6 和表 7。

表 6 K_d 值与部分土壤理化参数的关系

Table 6 Correlation between K_d and selected soil parameters

土壤参数 Soil parameters ^a	毒死蜱 Chlpyrifos		氰戊菊酯 Fenvalerate	
	线性回归方程		线性回归方程	
	Linear regression equations	r	Linear regression equations	r
X_1, X_2, X_3, X_4	$Y = -3.023 + 19.39X_3 + 346.5X_4$	1.000	$Y = -40.41 + 3.715X_3 + 0.042X_4$	1.000
X_1, X_2, X_3	$Y = -5.792 + 1.584X_2 - 84.80X_3$	1.000	$Y = -40.74 + 0.191X_2 + 3.703X_3$	1.000
X_1, X_2, X_4	$Y = -2.813 + 210.7X_1 + 345.9X_4$	1.000	$Y = -0.181 + 40.37X_1 - 0.070X_4$	1.000
X_1, X_3, X_4	$Y = -3.023 + 19.39X_3 + 346.5X_4$	1.000	$Y = -40.41 + 3.715X_3 + 0.042X_4$	1.000
X_2, X_3, X_4	$Y = -3.023 + 19.39X_3 + 346.5X_4$	1.000	$Y = -40.41 + 3.715X_3 + 0.042X_4$	1.000
X_1, X_2	$Y = -6.739 - 929.8X_1 + 1.596X_2$	1.000	$Y = 0.611 + 40.60X_1 - 0.322X_2$	1.000
X_1, X_3	$Y = -1.141 + 82.88X_3$	0.585	$Y = -40.18 + 3.723X_3$	1.000
X_1, X_4	$Y = -2.813 + 210.7X_1 + 345.9X_4$	1.000	$Y = -0.181 + 40.37X_1 - 0.070X_4$	1.000
X_2, X_3	$Y = -5.792 + 1.584X_2 - 84.80X_3$	1.000	$Y = -40.74 + 0.191X_2 + 3.703X_3$	1.000
X_2, X_4	$Y = -3.538 + 294.8X_2 + 282.0X_3$	1.000	$Y = -139.2 + 56.50X_2 - 12.31X_4$	1.000
X_3, X_4	$Y = -3.023 + 19.39X_3 + 346.5X_4$	1.000	$Y = -40.41 + 3.715X_3 + 0.042X_4$	1.000
X_1	$Y = -284.2 + 907.8X_1$	0.593	$Y = -0.690 + 40.23X_1$	1.000
X_2	$Y = -5.014 + 1.039X_2$	0.941	$Y = -74.73 + 24.01X_2$	0.827
X_3	$Y = -1.141 + 82.88X_3$	0.585	$Y = -40.18 + 3.723X_3$	1.000
X_4	$Y = -2.706 + 371.2X_4$	0.993	$Y = 20.30 + 4.789X_4$	0.487

注: ^aOM % (X_1); pH 值 (X_2); CEC (X_3); 黏粒% (X_4)。下表同。

Note: ^aOM % (X_1); pH value (X_2); CEC (X_3); Clay % (X_4). Case is the same in Table 7.

表 6 和表 7 中的线性方程呈现以下特征: 1) 方程中不会同时出现 X_1 和 X_3 。2) 当 X_1 (或 X_3)、 X_2 、 X_4 共同作为回归方程的自变量时, 则 X_2 不会出现在方程中。上述特征预示: 1) X_1 和 X_3 在 K_d 和 R_f 的决定中所起的作用相互重叠。2) X_2 在决定 K_d 和 R_f 中所起的作用可以被 X_1 (或 X_3) 和 X_4 的共同影响所取代。

前人对于 K_d 和 R_f 值与土壤理化参数的关系

已经进行了不少统计学分析, 这些分析结果陆续表明 R_f 值与 OM 含量、CEC、土壤黏粒含量呈负相关关系^[17, 19], 而 K_d 值大小与 OM 含量、CEC 或土壤黏粒含量呈正相关^[12, 14, 16, 17]。值得注意的是, 上述分析多是建立在单元回归的基础上。在单元回归的前提下, X_2 与 K_d 和 R_f 值有较高的相关系数 (0.827~0.999), 但在多重线性回归分析中, X_2 在决定 K_d 和 R_f 中所起的作用可以被 X_1 或 X_3 和

X₄ 的共同影响所取代(表 6 表 7)。可见一元回归方程中自变量与因变量相关系数的大小并不能作为判断该自变量对因变量影响力大小的依据。具体到本试验所涉及的 K_d 和 R_f 值,对其关键影响因

子的判断应该建立在多元分析的基础上。分析结果表明决定 K_d 和 R_f 值大小的主要因素是土壤 OM 含量(或 CEC)和土壤黏粒含量。

表 7 R_f 值与部分土壤理化参数的关系
Table 7 Correlation between R_f and selected soil parameters

土壤参数 Soil parameters ^a	毒死蜥 Chlpyrifos		氟戊菊酯 Fenvalerate	
	线性回归方程		线性回归方程	
	Linear regression equations	r	Linear regression equations	r
X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄	Y = 0.381 - 0.003X ₃ - 0.008X ₄	1.000	Y = 0.205 - 0.002X ₃ - 0.002X ₄	1.000
X ₁ , X ₂ , X ₃	Y = 0.441 + 0.035X ₂ + 0.000K ₃	1.000	Y = 0.220 - 0.009X ₂ - 0.001X ₃	1.000
X ₁ , X ₂ , X ₄	Y = 0.351 - 0.030K ₁ - 0.008X ₄	1.000	Y = 0.351 - 0.030K ₁ - 0.008X ₄	1.000
X ₁ , X ₃ , X ₄	Y = 0.381 - 0.003X ₃ - 0.008X ₄	1.000	Y = 0.205 - 0.002X ₃ - 0.002X ₄	1.000
X ₂ , X ₃ , X ₄	Y = 0.381 - 0.003X ₃ - 0.008X ₄	1.000	Y = 0.205 - 0.002X ₃ - 0.002X ₄	1.000
X ₁ , X ₂	Y = 0.436 - 0.005X ₁ - 0.035X ₂	1.000	Y = 0.207 - 0.013X ₁ - 0.008X ₂	1.000
X ₁ , X ₃	Y = 0.339 - 0.004K ₃	0.853	Y = 0.195 - 0.002X ₃	0.958
X ₁ , X ₄	Y = 0.351 - 0.030K ₁ - 0.008X ₄	1.000	Y = 0.186 - 0.019X ₁ - 0.002X ₄	1.000
X ₂ , X ₃	Y = 0.441 + 0.035X ₂ + 0.000K ₃	1.000	Y = 0.220 - 0.009X ₂ - 0.001X ₃	1.000
X ₂ , X ₄	Y = 0.453 - 0.041X ₂ + 0.001X ₄	1.000	Y = 0.251 - 0.026X ₂ + 0.004X ₄	1.000
X ₃ , X ₄	Y = 0.381 - 0.003X ₃ - 0.008X ₄	1.000	Y = 0.205 - 0.002X ₃ - 0.002X ₄	1.000
X ₁	Y = 0.296 - 0.045X ₁	0.858	Y = 0.173 - 0.022X ₁	0.961
X ₂	Y = 0.445 - 0.038X ₂	0.999	Y = 0.231 - 0.016X ₂	0.952
X ₃	Y = 0.339 - 0.004K ₃	0.853	Y = 0.195 - 0.002X ₃	0.958
X ₄	Y = 0.336 - 0.011X ₄	0.869	Y = 0.177 - 0.004X ₄	0.715

通过对 K_d 和 K_{oc} 的比较,本文作者在“3.1”节中作出推断,认为氟戊菊酯在土壤中的吸附主要取决于有机质含量,土壤中其他因素的影响力有限;而毒死蜥在土壤中的吸附除了有机质含量之外,可能还受到土壤其他因素的影响。这一推断的可靠性分别从表 6 的“K_d 土壤理化参数”和表 7 的“R_f 土壤理化参数”四元线性回归方程的系数大小上得到了验证,而且可以确认,前文提到的所谓“其他因素”即是土壤黏粒。

刘维屏等^[18] 针对除草剂三氟羧草醚(acifluorfen)K_d 建立的多元线性回归方程,为 K_d = 0.940OM% - 9.59pH + 0.65C₁% (其中 OM 为有机质,C₁ 为黏粒)。刘维屏等^[19] 在研究除草剂三氯吡氧乙酸(triclopyr)K_d 值与土壤理化参数的关系时建立了形式为 K_d = -103.1 + (143.3 × OM% - 47.78 × C₁%) ÷ pH 的多元非线性回归方程(C₁ 为黏粒)。可见 K_d 值与土壤理化参数的关系因不同农药而有所不同。Weber 等^[20] 根据已有文献提供的资料建立了分属羧酸、氨基磺酰、羧酸、弱碱、非离子化合物等不同类型共 57 种农药

的 K_d 值与土壤理化参数的多元回归方程,结果显示离子型和极性农药的 K_d 值与土壤 pH 关系密切,而各种非极性农药的 K_d 值基本不受土壤 pH 的影响。本文涉及的毒死蜥和氟戊菊酯均属于非极性农药,它们的 K_d 值不受土壤 pH 影响,这与 Weber 等^[20] 的研究结果相吻合。

3.4 毒死蜥和氟戊菊酯在土壤中的移动性评估

李界秋等^[8] 检测到土壤对毒死蜥的 K_d 值介于 157.01~213.51 之间,石利利等^[9] 检测到土壤对毒死蜥的吸附百分率介于 99.0~100 之间;笔者对毒死蜥 K_d 值的检测结果介于 121.4~3537 之间,吸附百分率的检测结果介于 72.72~97.45 之间。李界秋等^[8] 检测到毒死蜥在土壤中的 R_f 值介于 0.06~0.13 之间;本研究对毒死蜥 R_f 值的检测结果介于 0.149~0.277 之间。按照“化学农药环境安全评价实验准则”中设定的标准^[6],毒死蜥应属于不移动至不易移动的农药。Singh 等^[7] 的研究表明,氟戊菊酯、氯氟菊酯和溴氟菊酯 3 种菊酯类杀虫剂 R_f 值大小顺序为:氟戊菊酯 > 氯氟菊酯 > 溴氟菊酯。将前人的研究结果与表 4

中的 R_f 值相对比, 推测出几种白蚁预防性药剂 R_f 值大小的顺序为: 毒死蜱 > 氰戊菊酯 > 氯氰菊酯 > 溴氰菊酯。但这仅是一个初步的推测, 考虑到在土壤理化性质上的差异, 其可靠程度还有待进一步验证。

致谢: 本项研究得到宁波市青年科学基金(计划编号: 2004A 20010)的资助。宁波市农产品质量检测中心的王美英高级农艺师和赵健农艺师承担了土壤理化参数的检测工作, 在此一并致谢。

参考文献:

- [1] LIXiao-yang (李小鹰), WANGYi-yan (王以燕). 我国白蚁防治及药剂应用的现状和发展 [J]. Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments (中华卫生杀虫药械), 2003, 9(1): 47-51.
- [2] LESLIE A R. Field Evaluation of the Persistence and Efficacy of Pesticides Used for Termite Control [C] //KARD B M, Mc DANIEL C A, RACKE K D. Pesticides in Urban Environments Fate and Significance ACS Symposium Series No 522 Washington, USA: American Chemical Society (ACS), 1993 46-61
- [3] US EPA. OPPTS 835. 1220 Fate, Transport and Transformation Test Guidelines Sediment and Soil Adsorption / Desorption Isotherm [S]. US EPA 712-C-98-048, January 1998.
- [4] US EPA. OPPTS 835. 1210 Fate, Transport and Transformation Test Guidelines Soil Thin Layer Chromatography [S]. US EPA 712-C-98-047, January 1998
- [5] LYNCH M R. Procedures for Assessing the Environmental Fate and Ecotoxicity of Pesticides [M]. Brussels Belgium: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC-Europe), 1995.
- [6] CAIDao-ji (蔡道基). Testing Guidelines for Assessing Environment Safety of Chemical Pesticides (化学农药环境安全评价试验准则) [S]. Beijing (北京): State Environmental Protection Administration of China (国家环保总局), 1989
- [7] SINGH R P, RAJKUMAR. Evaluation of Effect of Surfactants on the Movement of Synthetic Pyrethroids in Soils using a Soil Thin-layer Chromatography Technique [J]. Pesticide Research Journal, 2000, 12: 80-90.
- [8] LIJie-qiu (李界秋), LIXiao-feng (黎晓峰), SHEN Fang-ke (沈方科), et al 毒死蜱在土壤中的环境行为研究 [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin (中国农学通报), 2007, 23(1): 168-171
- [9] SHILi-li (石利利), LNYu-suo (林玉锁), XUYi-gang (徐亦钢), et al 毒死蜱农药环境行为研究 [J]. Soil Environ Sci (土壤与环境), 2000, 9(1): 73-74.
- [10] LNYan (林雁), HUANGXiao-guang (黄晓光), ZHANGXiao-liang (张锡良). 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 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学报), 2006, 8(2): 143-146.
- [11] OUXiao-ming (欧晓明), LUOLing (罗玲), WANGXiao-guang (王晓光), et al 黏土矿物和腐植酸对新农药硫脲醚的吸附及其机理研究 [J]. J Agro-environ Sci (农业环境科学学报), 2006, 25(1): 211-218.
- [12] YANGKewu (杨克武), ANFeng-chun (安凤春), MO Han-hong (莫汉宏). 单甲脒在土壤中的吸附 [J]. Environ Chem (环境化学), 1995, 14(5): 431-435.
- [13] ZHANGWei (张卫), LNKuang-fei (林匡飞), CAILan-kun (蔡兰坤). 阿维菌素在不同类型土壤中的吸附研究 [J]. Ecology and Environment (生态环境), 2006, 15(1): 37-39.
- [14] JOHNSON R M, SMS J T. Sorption of Atrazine and Dicamba in Delaware Coastal Plain [USA] Soils A Comparison of Soil Thin Layer and Batch Equilibrium Results [J]. Pesticide Science, 1998, 54: 91-98.
- [15] LYNCH M R. Procedures for Assessing the Environmental Fate and Ecotoxicity of Pesticides [M]. Brussels Belgium: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC-Europe), 1995
- [16] MERSEW, ROY C L. Adsorption, Desorption and Mobility of Chlorsulfuron in Soils [J]. J Agric Food Chem, 1986, 34: 89-92.
- [17] YUY, ZHOU Q X. Adsorption Characteristics of Pesticides Methamidophos and Glyphosate by Two Soils [J]. Chemosphere, 2005, 58: 811-816.
- [18] LIUWeiping (刘维屏), FANGZhuo (方卓), Pusino A, et al 新农药环境化学行为研究 (V)—三氯羧草醚 (Acifluorfen) 在土壤和水环境中的滞留、转化 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报), 1995, 15(3): 295-301.
- [19] LIUWeiping (刘维屏), WANGQi-quan (王琪全), FANGZhuo (方卓). 新农药环境化学行为研究—除草剂绿草定 (Triclopyr) 在土壤-水环境中的吸附和光解 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报), 1995, 15(4): 311-315.
- [20] WEBER J B, WILKERSON G G, RENHARDT C F. Calculating Pesticide Sorption Coefficients (K_d) Using Selected Soil Properties [J]. Chemosphere, 2004, 55: 157-166.

(Ed. JIN SH)