

• 研究论文 •

高效氯氟氰菊酯在稻田使用后对水生生物的安全性研究

顾宝根^{1,2}, 王慧敏^{*}, 陈隆智^{1,3}, 蔡道基⁴, 单正军⁴

(1. 中国农业大学 农学与生物技术学院, 北京 100094; 2 农业部 农药检定所, 北京 100026
3 陶氏益农中国有限公司, 北京 100738 4 国家环境保护总局 南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要: 采用半静态法研究了乳油 (EC)、微乳剂 (ME)、水乳剂 (EW)、可湿性粉剂 (WP)、悬浮剂 (SC) 5 种不同剂型的高效氯氟氰菊酯对主要水生生物的急性毒性、在“稻田-鱼塘”模拟生态系统中的归趋及对其中水生生物的影响, 旨在为评价高效氯氟氰菊酯在稻田使用后对水生生物的安全性以及控制其对水生生物的危害风险提供科学依据。结果表明, 高效氯氟氰菊酯对河虾和鱼均为高毒, 尤其河虾对其更为敏感; 但 5 种不同剂型的高效氯氟氰菊酯对同种水生生物的毒性存在不同程度的差异。高效氯氟氰菊酯在环境中消解速率较快。不同剂型的高效氯氟氰菊酯在稻田水、鱼塘水和稻田土壤中的消解半衰期分别为 0.23~0.53 d, 0.38~0.63 d, 0.96~7.35 d。施药 12 h 后降雨 20 mm 的稻田水进入鱼塘, 对鱼、蟹和河蚌安全, 对河虾会造成严重影响; 但所有剂型的高效氯氟氰菊酯在用药 4 d 后再排入鱼塘对河虾均达到安全水平。

关键词: 高效氯氟氰菊酯; 剂型; 稻田生态系统; 水生生物; 安全性

中图分类号: X820.4 X174

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)01-0056-05

Study on the Safety of *lambda*-Cyhalothrin to Aquatic Organisms as it was Used in Paddy Field

GU Bao-gen^{1,2}, WANG Huimin^{*}, CHEN Long-zhi^{1,3}, CAI Dao-jie⁴, SHAN Zheng-jun⁴

(1. College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2 Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China;

3 Dow Agrosciences China Limited Company, Beijing 100738, China;

4 Nanjing Institute of Environmental Sciences, SEPA., Nanjing 210042, China)

Abstract To assess the safety of *lambda*-cyhalothrin used in paddy field to aquatic organisms, the acute toxicity of five different formulations (EC, ME, EW, WP and SC) of *lambda*-cyhalothrin to main aquatic organisms were determined by semi-static state method. The fate and risk of *lambda*-cyhalothrin to the aquatic organisms in paddy field-pond micro ecosystem were also studied. The results showed that *lambda*-cyhalothrin is highly toxic to both fish and shrimp, especially to shrimp. The toxicity of five formulations of *lambda*-cyhalothrin to the same aquatic organisms were different. The *lambda*-

收稿日期: 2005-08-29 修回日期: 2005-12-27.

作者简介: 顾宝根 (1962-), 男, 研究员, 主要从事农药学研究和管理工作; * 通讯作者: 王慧敏 (1969-), 女, 教授, 研究方向为植物细菌学与病害生物防治. 联系电话: 010-62733018 E-mail: wanghm69@cau.edu.cn

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2004BA308A20).

cyhalothrin was degraded quickly in the environment. The half lives of different formulations of lambda-cyhalothrin in paddy field water, pond water, and paddy field soil ranged from 0.23 d to 0.53 d, 0.38 d to 0.63 d, and 0.96 d to 7.35 d, respectively. The water overflow from paddy field since raining after 12 h of the use of lambda-cyhalothrin was safe to fish, mussel and crab, but was seriously hazardous to shrimp. However, the water overflow was safe to all the aquatic organisms tested after 4 d of use of all formulations.

Key words lambda-cyhalothrin; different formulations; paddy field ecosystem; aquatic organisms; safety

目前,生产上对二化螟 *Chilo suppressalis*、三化螟 *Tryporyza incertus* 和稻纵卷叶螟 *Cnaphalocrocis medinalis* 等水稻螟虫的防治主要依赖于以甲胺磷为代表的有机磷杀虫剂,但由于环境安全性问题,甲胺磷等高毒有机磷农药已被限制使用,并将被全面禁用,因此,寻找有效的替代药剂满足农业生产需要已成为十分迫切的问题。拟除虫菊酯农药是一类高效、广谱的杀虫剂,被广泛用于农业和卫生害虫的防治,已成为一类重要的杀虫剂,但由于其对水生生物具有极高的毒性而被禁止在水稻田使用^[1-3]。研究表明,农药对环境的实际危害程度,除受农药对环境生物的直接毒性影响外,还与药剂的使用剂量、使用方法、在环境中的降解情况及其环境归趋等因素有关^[4,5]。为了解菊酯类农药在稻田中使用后对水生生物的安全性,笔者选择高效氯氟氰菊酯为代表药剂,研究了5种不同使用剂型对水生生物的直接毒性、在模拟的“稻田-鱼塘”生态系统中的残留动态及对其中水生生物的影响,旨在探索菊酯类药剂在稻田中使用的可行性。

1 材料和方法

1.1 供试药剂

高效氯氟氰菊酯 (lambda-cyhalothrin), 包括以下不同剂型: 2.5% 悬浮剂 (SC)、2.5% 水乳剂 (EW)、5.0% 可湿性粉剂 (WP)、2.9% 乳油 (EC)、2.5% 微乳剂 (ME), 均由江苏扬农化工股份有限公司提供。

1.2 供试水生生物

斑马鱼 *Brachydanio rerio* H. B., 平均体长 3.5 cm, 平均体重约 0.38 g; 日本沼虾 *Macrobrachium nipponensis* de Haan, 平均体长 4.5 cm, 平均体重约 5 g; 中华绒螯蟹 *Eriocheir sinensis* H. M.-E., 平均体长 5.2 cm, 平均体重 19 g; 三角帆蚌 *Hyriopsis*

cumingii, 平均体长 8.8 cm, 平均体重 45 g。试验前均在室内驯养一周, 驯养期间生长正常, 无一死亡, 试验时健康无病, 大小一致。

1.3 高效氯氟氰菊酯对水生生物的急性毒性测定

采用半静态法^[6]测定高效氯氟氰菊酯对河虾、斑马鱼的急性毒性。试验用水为经存放并曝气去氯处理 24 h 以上的自来水 (pH 7.1), 试验温度为 (20 ± 1) °C, 试验容器为 25 L 的玻璃缸。在每个试验缸中配制 10 L 不同浓度的药液, 并投放 10 只供试生物, 接上充气装置, 每 48 h 更换一次药液。先做预备试验确定药剂浓度后再进行正式试验, 每处理重复 3 次。分别于施药后 24、48、72 和 96 h 时观察、记录供试河虾和斑马鱼的死亡数, 计算死亡率、校正死亡率, 并用史丕曼-卡伯修正法 (Trimmed Spearman-Kärber Method) 求出 96 h 后药剂对水生生物的致死中浓度 LC₅₀ 值, 并按照《化学农药环境安全评价试验准则》^[6] 判断毒性等级。

1.4 高效氯氟氰菊酯在“稻田-鱼塘”模拟生态系统中的残留动态及对水生生物的影响

1.4.1 “稻田-鱼塘”模拟生态系统的建立 用水泥建成长 3.20 m、宽 0.80 m、深 0.45 m 的试验田块 (填土 0.35 m), 种植水稻, 稻田内用玻璃板交错隔开, 使田中的水能在田面迂回流动; 试验田旁分别建两个深 72.5 cm、面积为 0.48 m² 的鱼塘。为了满足不同剂型、不同田间管理的需要, 共建立 8 个该模拟生态系统。

1.4.2 高效氯氟氰菊酯在模拟生态系统中的残留动态研究 试验前, 在模拟鱼塘的鱼缸中放养鱼、虾、蟹和河蚌等水生生物各 20 只, 待塘内的供试生物处于稳定状态时, 于 8 月中旬水稻生长盛期在模拟稻田中喷施高效氯氟氰菊酯, 施药量按有效成分 22.5 g/hm² 计算。喷药时稻田水深 3 cm, 12 h 后模拟相当于 20 mm 的降雨, 然后将稻田水

排入鱼塘,排水过程持续约 1 h 排出约 2 cm 深的稻田水,共约 38.4 L。从施药后起开始测定高效氯氟氰菊酯在稻田水与稻田土中的残留动态,从稻田排水时起开始测定高效氯氟氰菊酯在鱼塘中的残留动态。

1.4.2.1 水体中的残留量测定 按稻田水和池塘水分别进行研究。稻田水中的残留量测定是在试验稻田中施药后开始定时采样,测定其残留动态;池塘水中的残留量测定从稻田排水开始,定时在水表 30 cm 下采集水样供测定。每 100 mL 水样中加 25 mL 石油醚和 5 mL 丙酮的混合溶液提取,萃取两次,合并提取液,旋转蒸发浓缩近干,定容至 5 mL,气相色谱测定。

1.4.2.2 土壤中的残留量测定 为了准确测定高效氯氟氰菊酯在土壤中的残留动态,施药前先在模拟试验池内放置 24 个直径 9 cm 的培养皿,每个培养皿中添加 15 g 风干土,然后将培养皿慢慢沉放在稻田水下的土表上,均匀分散在水稻田内,以供土样采集时使用。喷药后定期每次取回 2 个培养皿,倒去皿中的水层,皿中的土壤全部供分析用。将土样烘干后加适量无水硫酸钠碾磨,干燥去水,转移至 250 mL 三角瓶中,加入 75 mL 丙酮,振荡 30 min 后静置,使之澄清。取上层清液,氮气吹干,加少量石油醚溶解,过 Env + F brisil SPE 固相萃取小柱净化后定容,气相色谱测定。

1.4.2.3 仪器分析条件 Agilent 6890 气相色谱仪,配有电子捕获检测器,自动进样器。色谱柱为 HPM S-5, 30 m × 0.25 mm × 2.5 μm;进样量 1 μL;载气流速 1.3 mL/min;进样口温度 280℃,检测器温度 300℃,炉温起始温度为 150℃,以 20℃/min 速度升到 280℃,保持 10 min。样品保留时间为 10.96 min。

1.4.3 不同剂型高效氯氟氰菊酯对模拟生态系统中水生生物的影响 在模拟生态系统的处理和对照鱼塘中,分别放养供试生物,同时曝气,补充氧

气,使水生生物正常生长。然后按照 1.4.2 的方法分别在模拟稻田中施用不同剂型的高效氯氟氰菊酯后将稻田水排入鱼塘中(对照田不施药,直接排入鱼塘),定期观察记录水生生物的中毒症状和死亡数。

1.4.4 不同时间排放的稻田水对池塘水生生物的影响 在“稻田-鱼塘”模拟生态系统中按推荐用量使用农药后,分别于 1、2、3、4 d 按照 1.4.2 的方法将稻田水排入鱼塘内,观察其对塘内水生生物的影响。由于菊酯类农药对环境生物的危害表现为河虾对其最为敏感,因此本项试验仅研究其对养殖河虾的影响。

2 结果与分析

2.1 不同剂型高效氯氟氰菊酯对鱼、虾的急性毒性

96 h 后的毒性测定结果(见表 1)表明,5 种剂型的高效氯氟氰菊酯对斑马鱼和河虾均具有极高的毒性,按毒性等级划分均属于剧毒级;但河虾和斑马鱼之间对高效氯氟氰菊酯的敏感性又存在较大差异,所有剂型高效氯氟氰菊酯对河虾的毒性均比对斑马鱼的高,不同剂型高效氯氟氰菊酯对斑马鱼的 LC₅₀ 值在 0.98~7.55 μg/L 之间,对河虾的 LC₅₀ 值在 0.02~0.07 μg/L 之间。

此外,从表中还可看出,不同剂型高效氯氟氰菊酯对斑马鱼的毒性差异也较大,按 LC₅₀ 值计,毒性大小顺序为:2.9% EC > 2.5% ME > 5.0% WP > 2.5% EW > 2.5% SC,最高与最低者相差达 8.5 倍;但对河虾毒性最大的是 2.5% ME 和 5.0% WP,毒性最低的仍然是 2.5% SC。说明高效氯氟氰菊酯对水生生物的毒性与使用的剂型有关,其中不论对斑马鱼还是河虾,悬浮剂的毒性都是最低的,而乳油对鱼和虾的毒性都比较高。

Table 1 The acute toxicity of lambda-cyhalothrins to zebra fish and shrimp (96 h)

Aquatic organisms	LC ₅₀ (95% CL) /μg·L ⁻¹				
	2.5% ME	2.5% EW	2.5% SC	2.9% EC	5.0% WP
Brachydanio rerio	1.21(0.86~1.69)	1.28(1.00~1.64)	7.55(5.53~10.30)	0.98(0.69~1.41)	1.30(0.97~1.75)
Macrobrachium nipponensis	0.02(0.02~0.03)	0.05(0.04~0.07)	0.07(0.05~0.08)	0.03(0.02~0.04)	0.02(0.02~0.03)

2.2 高效氯氟氰菊酯在模拟生态系统中的残留动态

2.2.1 高效氯氟氰菊酯在稻田水体中的残留动态 高效氯氟氰菊酯被施用到稻田后,一部分被水

稻粘附,一部分进入稻田水中。试验结果表明,高效氯氟氰菊酯在稻田水体中消解迅速,5 d 后其浓度低于检测限,其消解动态符合一级方程 $C_t = C_0 \cdot 5^{-kt}$,其消解半衰期在 0.23~0.53 d 之间,

相关系数在 80% 以上。由图 1 可以看出, 不同剂型高效氯氟氰菊酯在水体中的降解速度都很快, 但各剂型间存在差异, 其中可湿性粉剂和乳油降解最快, 在 4 h 后已经降到初始浓度的 20% 以下, 而其他 3 种剂型初始降解较慢, 8 h 以后降解加速, 在 12 h 后均降至初始浓度的 10% 以下。

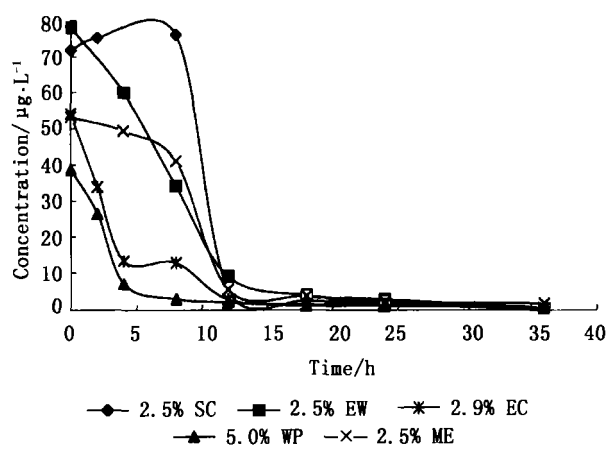


Fig 1 Degradation of different formulations of lambda-cyhalothrin in paddy field

2.2.2 高效氯氟氰菊酯在稻田土中的残留动态

高效氯氟氰菊酯在稻田土中的消解动态见图 2。从中可以看出, 其被施用至稻田后, 初期迅速被土壤吸附, 不同剂型达到最大吸附值的时间存在一定差异, 土壤中高效氯氟氰菊酯达到最大浓度值的时间在 24~72 h 之间, 此后各剂型的药剂在土壤中缓慢降解, 30 d 后在土壤中的残留量均在 5 µg/kg 以下。不同剂型高效氯氟氰菊酯在稻田土壤中的消解半衰期在 0.96~7.35 d 之间, 悬浮剂和乳油在土壤中富集速度最快, 降解也最快, 乳油次之, 微乳剂和可湿性粉剂最慢。

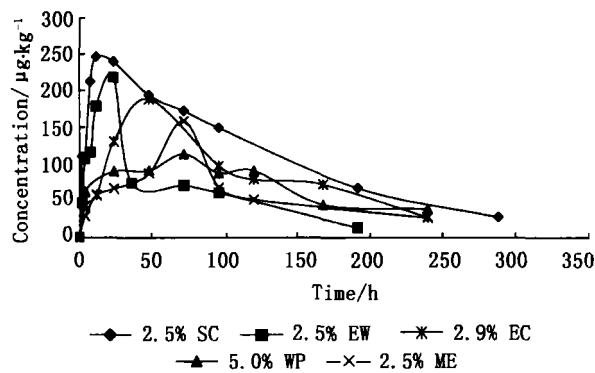


Fig 2 Degradation of different formulations of lambda-cyhalothrin in paddy field soil

2.2.3 高效氯氟氰菊酯在鱼塘水中的残留动态

研究表明, 不同剂型高效氯氟氰菊酯在鱼塘水中的起始浓度在 0.3~0.9 µg/L 之间, 2~3 d 之间均消解到检测限以下 (图 3)。不同剂型高效氯氟氰菊酯在鱼塘水中的消解速率差异相对较小, 半衰期在 0.38~0.68 d 之间。

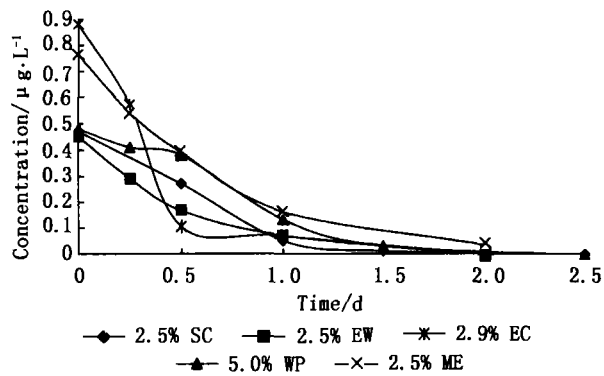


Fig 3 Degradation of different formulations of lambda-cyhalothrin in pond water

2.3 不同剂型高效氯氟氰菊酯对模拟生态系统中水生生物的影响

稻田施用不同剂型高效氯氟氰菊酯 12 h 后人工模拟降雨, 将稻田水排入邻近鱼塘, 排水后 24、48、72、96 h 观察对塘内各类水生生物的影响。96 h 试验结果 (见表 2) 表明, 残留的高效氯氟氰菊酯对养殖的斑马鱼、河蟹、河蚌均无影响, 但对河虾危害较大, 5 种剂型的高效氯氟氰菊酯均造成饲养河虾死亡。此结果与上述急性毒性和残留动态的研究结果相吻合。

2.4 不同时间排放的稻田水对水生生物的影响

在稻田按推荐用量施药后, 分别于 1、2、3、4 d 将稻田水排放到鱼塘内, 每塘作为一个处理, 放养 10 只河虾。试验结果 (表 3) 表明: 2.5% SC 处理 3 d 后排水已无影响, 而其他几种剂型的药剂施药后 4 d 排水对河虾无影响, 说明通过控制稻田的排水时间可以降低高效氯氟氰菊酯对水生生物的危害。

3 小结与讨论

高效氯氟氰菊酯又名功夫菊酯、λ-三氟氯菊酯, 是一种广谱、高效、速效性拟除虫菊酯类杀虫剂, 兼有一定的杀螨活性, 以触杀和胃毒作用为主, 无内吸作用。本研究表明, 高效氯氟氰菊酯对鱼、虾的毒性均属剧毒级, 其中对河虾的毒性比对

Table 2 Effect of different formulations of lambda-cyhalothrins on aquatic organisms in pond(96 h)

Formulations of lambda-cyhalothrins	Mortality rate(%)			
	Bra chydania erio	Macrobrachium nipponensis	Eriocheir sinensis	Hyriopsis cumingii
2.5% ME	0	95	0	0
2.5% SC	0	100	0	0
2.9% EC	0	100	0	0
2.5% EW	0	100	0	0
5.0% WP	0	100	0	0
CK	0	0	0	0

Table 3 Effect of paddy field water on shrimps at different drainage time

Formulations of lambda-cyhalothrins	Mortality rate(%)			
	1 d	2 d	3 d	4 d
2.5% EW	100	100	80	0
2.5% SC	80	30	0	0
5.0% WP	100	100	90	0
2.9% EC	100	100	40	0
2.5% ME	100	100	80	0
CK	0	0	0	0

斑马鱼更大。Haya曾研究发现,节肢动物对拟除虫菊酯的敏感性比鱼类高出一个数量级以上^[7],本试验结果也证实了这一点。不同剂型高效氯氟氰菊酯对水生生物的毒性亦存在一定差异,说明选用合适的剂型可以降低其对水生生物的风险性。

水体中的高效氯氟氰菊酯一部分通过生物降解、光解和水解等途径进行代谢,另一部分被水体中的悬浮有机颗粒物、沉积物以及土壤所吸附^[8,9]。由于不同剂型高效氯氟氰菊酯在水体中的存在形态不同,从而影响其在水体中的吸附和降解,进而使其半衰期存在差异。

施药 12 h 后降雨 20 mm 的稻田水进入鱼塘,对鱼、蟹和河蚌是安全的,但会对河虾造成严重影响。除 2.5% SC 施用 3 d 后排水已无影响外,另外 4 种剂型的高效氯氟氰菊酯在用药 4 d 后再排入鱼塘对河虾也达到安全水平。

研究表明,尽管高效氯氟氰菊酯对水生生物的急性毒性较高,但其降解快、吸附性强,因此,如果开发出安全的剂型,并注意田间排水时间,可以有效降低高效氯氟氰菊酯在水稻田使用的环境风险。

参考文献:

[1] Weston D P, You J C, Lydy M J. Distribution and toxicity of sediment-associated pesticide in agriculture-dominated water bodies of California's Central Valley [J]. Environment Sci Tech,

2004, 38 (10): 2752-2759.
[2] Kopru K, Aydin R. The toxic effects of pyrethroid deltamethrin on the common carp (*Cyprinus carpio* L.) embryos and larvae [J]. Pestic Biochem Physiol, 2004, 80: 47-53.
[3] Cakmak M N, Gorgon A. Toxic effect of a synthetic pyrethroid insecticide (cypemethrin) on blood cells of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum) [J]. Online J Biol Sci, 2003, 3 (8): 694-698.
[4] Maund S J, Trevis K Z, Hendley P, et al. Probabilistic risk assessment of cotton pyrethroids. V. Combining landscape-level exposures and ecotoxicological effects data to characterize risks [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20 (3): 687-692.
[5] GONG Ruizhong(龚瑞忠), CAI Daoji(蔡道基). 拟除虫菊酯类农药对水生生物的毒性评价研究 [J]. Res Environ Sci(环境科学研究), 1988, 1 (4): 39-42.
[6] China Environmental Protection Agency (中国国家环保局). 化学农药环境安全评价试验准则 [J]. Pesticide Science and Administration (农药科学与管理), 1990 (4): 7.
[7] Haya K. Toxicity of pyrethroid insecticides to fish [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1989, 8 (4): 381-389.
[8] Mueller D. Toxicology and environmental fate of synthetic pyrethroids [J]. J Pestic Reform, 1990, 10 (3): 32-37.
[9] Muir D C G, Rawn G P, Grift N P. Fate of pyrethroid insecticide deltamethrin in small ponds: a mass balance study [J]. J Agric Food Chem, 1985, 33 (4): 603-609.