

氟磺胺草醚在模拟水生生态系统中的行为特征

开美玲¹, 郭江峰², 金仁耀¹, 徐步进¹

(1.浙江大学原子核农业科学研究所, 浙江 杭州 310029; 2.浙江理工大学生物工程研究所, 浙江 杭州 310018)

摘要:采用模拟水生生态系统方法,运用放射性示踪技术研究了¹⁴C-氟磺胺草醚在模拟金鱼藻-麦穗鱼-底泥水生生态系统中的分配、消长等行为特征,并进行回归分析,建立了数学模型。结果表明,(1)水体中氟磺胺草醚由于沉降、底泥吸附、鱼体摄取及金鱼藻的吸附、吸收而使其在水体中的含量迅速下降并趋于稳定,其消失动态符合单项指数衰减规律, $C_w=0.122\ 21e^{-2.968\ 23t}+0.047\ 78$;(2)底泥对氟磺胺草醚有较强的吸附能力,引入药剂3 d内吸附量迅速上升至最高点(0.362 mg·kg⁻¹)后下降,5 d内就达到吸附动态平衡;(3)金鱼藻和麦穗鱼中氟磺胺草醚含量在处理1 d后达到最大值(分别为3.169、1.233 mg·kg⁻¹),然后逐渐下降至近稳定,其消失动态(1~25 d)同样符合单项指数衰减规律,分别为: $C_b=2.765\ 17e^{-0.280\ 31t}+1.037\ 65$ 、 $C_f=0.767\ 65e^{-0.112\ 18t}+0.453\ 03$;(4)金鱼藻和麦穗鱼均对氟磺胺草醚有明显的生物富集现象,其浓集系数CF值均在1 d内达到最大(分别为59.21、23.20),然后缓慢下降趋于稳定。

关键词:¹⁴C-氟磺胺草醚; 水生生态系统; 消失; 生物富集; 放射性示踪技术

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0486-04

Behavior of ¹⁴C-fomesafen in a Simulated Aquatic Ecosystem

KAI Mei-ling¹, GUO Jiang-feng², JIN Ren-yao¹, XU Bu-jin¹

(1. Institute of Nuclear Agricultural Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Institute of Bioengineering, Zhejiang Institute of Science and Technology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Fomesafen, 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(methylsulfonyl)-2-nitrobenzamide, is used widely for weed control in peanuts and soybeans, most of which are planted in slopy field, as pre- or post-emergent treatment. Soil erosion takes place severely during growth of peanuts and soybeans and would cause leaching and washing off of pesticide residues and pesticide-contaminated soils/sediments to waterways, floodplains and water bodies. Pesticides and their metabolites may be toxic to aquatic plants and animals and enter into food chains to harm human being finally. The behavior of ¹⁴C-fomesafen in a simulated hornwort-fish-sediment aquatic ecosystem was studied by using isotope-tracer technique, and the mathematical model was performed with regression analytical method. The results showed that the concentration in each member of the simulated aquatic ecosystem would steady at last: after adding ¹⁴C-fomesafen to system, the concentration of fomesafen in water decreased rapidly from 0.170 mg·L⁻¹ to 0.054 mg·L⁻¹ within 1 d and reached equilibrium due to precipitation, soil adsorption and bioaccumulation. The dynamics could be described with monomial index regression law: $C_w=0.12221e^{-2.96823t}+0.04778$, $r^2=0.98914$. The half-life of fomesafen in water was 0.40 day. The sediment had a higher capacity to adsorb fomesafen. The adsorption would reach maximum value (0.362 mg·kg⁻¹) within 3 days and equilibrium within 5 days after treatment. The concentration of fomesafen in hornwort and fish reached their maximum values (3.169 and 1.233 mg·kg⁻¹) within 1 d after treatment, then decreased gradually afterwards. The dynamics could be described as: $C_b=2.765\ 17e^{-0.280\ 31t}+1.03765$, $C_f=0.767\ 65e^{-0.112\ 18t}+0.453\ 03$. Fomesafen could be accumulated obviously in hornwort and fish and their concentration factor would also reach their maximum values within 1 d after treatment, then decreased slowly and reached its equilibrium afterwards.

Keywords: ¹⁴C-fomesafen; aquatic ecosystem; disappearance; bioconcentration

收稿日期:2004-09-09

基金项目:国际原子能机构 IAEA/RCA,RAS/5/039

作者简介:开美玲(1976—),女,安徽宣城人,浙江大学原子核农业科学研究所攻读硕士生,主要从事环境科学方面的研究。

E-mail:meilingk@zju.edu.cn

氟磺胺草醚,又名虎威,英文通用名fomesafen,化学名称:5-[2-氯-4(三氟甲基)苯氧基-N-甲基磺酰基]-2-硝基苯甲酰胺。它是一种高效、低毒的选择性除草剂,对防除阔叶杂草有特效,主要用于花生、大豆的芽后除草。然而,我国的花生及大豆相当一部分是种植在坡耕地上(尤其是华北、西北、华东地区),生长期水土流失情况比较严重,从而引起施用在其上的除草剂随径流和侵蚀土壤进入池塘、河流、湖泊,污染水环境,对非靶标水生生物造成危害;同时能在水生生物体内富集,并通过食物链传递,最终危害到人类健康。本研究建立了水-鱼-金鱼藻-底泥组成的微型模拟水生生态系统,采用¹⁴C-放射性示踪技术更为精确地揭示了该药剂在水环境中的分配、消失、迁移和积累等行为特征与规律。

1 材料和方法

1.1 试验器材

1.1.1 试剂与药品

甲苯、甲醇、无水乙醇、乙二醇乙醚和乙醇胺等试剂,除乙二醇乙醚为化学纯外,其余均为分析纯;此外,还有 PPO 和 POPOP 均为闪烁纯。以下试验中除特别说明外,所用试剂的纯度均与此相同。

¹⁴C-氟磺胺草醚由中国农业科学研究院原子能利用研究所提供,放射性比活度是 7.2×10⁴Bq·mg⁻¹,纯化纯度>95%。结构式见图 1。星号处为放射性标记位置。

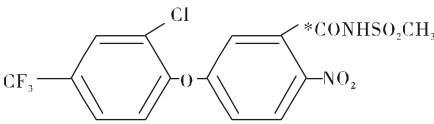


图 1 ¹⁴C-氟磺胺草醚的化学结构式
Figure 1 Chemical structure of ¹⁴C-fomesafen

1.1.2 供试材料

金鱼藻(*Ceratophyllum demersum* L.)、麦穗鱼(*Pseudorasbora parva*)(购自杭州凤起花鸟市场);小粉土(取自浙江大学华家池校区试验农场),其理化性质见表 1。

1.1.3 仪器与设备

表 1 土壤理化性质

Table 1 Soil physical and chemical properties						
土壤	pH (H ₂ O)	OM /%	淤泥 /%	沙粒 /%	粘土 /%	CEC /cmol·100g ⁻¹
粉状-壤土 稻田土	7.6	0.8	44.5	46.2	9.3	20.5

液体闪烁计数器(liquid scintillation counter (LSC), Winspectral 1414, Wallac, Finland),生物氧化燃烧仪(OX-600, R.J. Harvey Instruments, Hills-dale, NJ, U.S. A.),电热恒温干燥箱,玻璃水族箱(50 cm×30 cm×47 cm)。

1.2 试验方法

模拟水生生态系统由土壤-金鱼藻-麦穗鱼组成。在 2 只玻璃水族箱里分别放入 2 kg 风干并过 30 目筛的土壤,同时埋入 21 只土壤取样皿(直径 2.1 cm,高 1.1 cm),引入自来水 12 L,曝气脱氯过夜。每缸加入¹⁴C-氟磺胺草醚 2 mL(6 .174 GBq·L⁻¹),用玻璃棒谨慎搅拌使之均匀,然后放入金鱼藻 60 g,鱼 24 尾。试验期间采用自然光照,用充气泵昼夜充氧,使水体保持一定的生物需氧量(BOD),每天补充蒸发损失的水,以保持试验中系统的水量基本恒定。

1.3 取样分析

分别于加药后 1 h 和第 1、3、5、10、15、25 d 取样,测其放射性活度(DPM 值),再折算成氟磺胺草醚残留量。

水样:每次取样前搅动池水,然后从水缸的上、中、下各取 0.5 mL(活度较低时取样量为 1 mL)加到盛有 10 mL 闪烁液(甲苯:乙二醇乙醚:PPO:POPOP 为 700 mL: 550 mL: 5 g: 400 mg)的测量瓶中,直接在 LSC 仪上测定其放射性活度,测量时间为 600 s,测量误差控制在 5%。

底泥:每次从池中取 3 个样,在 40 ℃下烘干,磨碎,混匀。称取土样 0.5 g,用生物氧化燃烧仪燃烧,释放出的¹⁴C-CO₂用 10 mL 吸收液(甲醇:乙醇胺为 875: 125, V/V)吸收,加入 5 mL 闪烁液(甲苯:PPO:POPOP, 为 1 000 mL:5 g:50 mg) 后于 LSC 仪中测其放射性活度,测量时间为 600 s,测量误差控制在 5%。

金鱼藻:每次取 5~10 g,用自来水冲洗、吸水纸吸干后,称鲜重;在 40 ℃下烘干、称重、磨碎;称取 0.2 g,用生物氧化燃烧仪燃烧,其余过程同上。

麦穗鱼:每缸取 3 尾,用自来水冲洗、吸水纸吸干后,称鲜重;在 40 ℃下烘干、称重、磨碎,用上述同样方法燃烧、测定。

2 结果与分析

2.1 模拟系统中¹⁴C-氟磺胺草醚的消长动态

水体中的氟磺胺草醚残留量随着时间变化呈下降、最终趋于平衡的趋势,见图 2。氟磺胺草醚在引入后的 1 d 内由于沉降、底泥吸附、鱼体摄取及金鱼藻

的吸收、吸附作用而使其在水中的含量迅速下降至初始浓度的 31.76%, 之后的 3、5、10、15、25 d, 由于水生生物的代谢及排泄等活动而使其含量有所下降, 分别为初始浓度的 32.94%、30.00%、27.64%、25.68%、24.11%, 基本上保持平衡。氟磺胺草醚的水溶性较大(pH 值为 5~7 时, 其溶解度大于 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[1], 虽然其在水体中的含量随时间呈下降趋势, 但仍有相当一部分留存于水体中, 如果使用不当而使其进入自然水循环, 极易对敏感生物造成伤害。

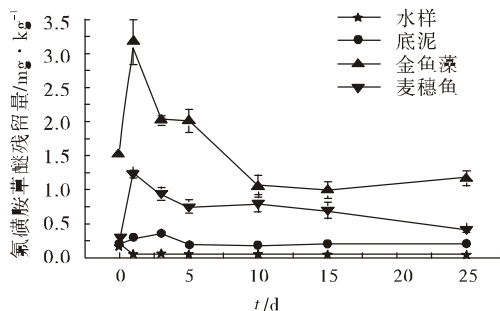


图2 模拟水生生态系统中氟磺胺草醚的消长动态

Figure 2 Dissipation dynamics of fomesafen in the simulated aquatic ecosystem

进入水体中的氟磺胺草醚和底泥间发生相互作用, 迅速被底泥所吸附。在施药后的 1 h 内底泥中的氟磺胺草醚含量就达到 $0.199 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 水-底泥的分配系数为 1.18; 而后含量迅速上升, 于 3 d 内达到最高值 $0.362 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 水-底泥的分配系数为 6.46; 随后又快速下降, 于 5 d 后保持相对稳定, 趋于动态平衡。这表明底泥对氟磺胺草醚有较强的吸附能力, 同时也进一步验证了我们以前的试验数据: 小粉土对氟磺胺草醚的 Freundlich 吸附系数 K 为 1.74^[2]。

金鱼藻对氟磺胺草醚也有较强的吸附、吸收能力。在氟磺胺草醚引入水体的 3 d 内, 其吸附、吸收的氟磺胺草醚含量就达到了最大值 $3.169 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 而后, 随着水体中氟磺胺草醚的趋于稳定及在金鱼藻上的解吸附作用, 其中的氟磺胺草醚含量也呈逐渐下降近平衡的趋势, 保持在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右。

麦穗鱼中的氟磺胺草醚也表现为先快速上升而后缓慢下降的趋势。由于水体中溶有较高浓度的氟磺胺草醚, 其摄入量在 1 d 内就达到最大值 $1.233 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 随着水体中氟磺胺草醚的趋于稳定及麦穗鱼的排泄分解作用含量下降, 至 25 d, 其体内浓度降至 $0.421 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

对水体、金鱼藻及麦穗鱼中的 ^{14}C -氟磺胺草醚含

量 C_w 、 C_h 及 C_f 的变化动态进行指数回归分析。水体的 ^{14}C -氟磺胺草醚含量 C_w (0~25 d) 消失动态均符合单项指数衰减规律:

$$C_w = 0.12221e^{-2.96823t} + 0.04778, \text{Chi}^2 = 0.00003, r^2 = 0.98914$$

水体中 ^{14}C -氟磺胺草醚消失 50% 所需的时间为 0.40 d, 即仅需 0.40 d 水体中的 ^{14}C -氟磺胺草醚就有 50% 转入底泥、金鱼藻及鱼体中。金鱼藻及麦穗鱼中 ^{14}C -氟磺胺草醚含量 C_h (1~25 d)、 C_f (1~25 d) 消失动态同样符合单项指数衰减规律:

$$C_h = 2.76517e^{-0.28031t} + 1.03765, \text{Chi}^2 = 0.006032, r^2 = 0.94913$$

$$C_f = 0.76765e^{-0.11218t} + 0.45303, \text{Chi}^2 = 0.01936, r^2 = 0.8401$$

2.2 金鱼藻和麦穗鱼对 ^{14}C -氟磺胺草醚的富集情况

生物富集(Bioconcentration)是指生物体从环境中蓄积某种元素或难分解化合物, 从而使体内该物质浓度超过环境中其浓度的现象, 富集程度通常用浓集系数 CF (Concentration Factor) 表示, 即生物体中某种富集物浓度与环境中该物质的浓度之比来表示。水生生物对水体中放射性核素的浓集系数定义为: 水生系统中的某一组分中放射性核素的比活度与同一时间空间点上水中该核素的比活度之比^[3]。

金鱼藻对氟磺胺草醚的富集情况见图 3。由于金鱼藻具有较大比表面积羽状枝叶, 其对氟磺胺草醚有很强的吸附、吸收能力, 故而在引入氟磺胺草醚的 1 h 内, 其 CF 值就达到 8.88, 然后在 1 d 内快速上升到最大值 59.21, 随着水体中氟磺胺草醚含量的趋于稳定和金鱼藻的自然生长及其代谢、排泄作用, CF 值又缓慢下降至相对稳定, 至 25 d, 其 CF 值约为 26.28。同样, 麦穗鱼对氟磺胺草醚的富集也呈现类似规律。在施药后 1 h 内, 其 CF 值就达到 1.73, 然后在 1 d 内快速上升到最大值 23.20, 随着水体中氟磺胺草醚含量的趋于稳定和麦穗鱼的代谢、排泄作用, CF 值又缓慢下降至相对稳定, 至 25 d, 其 CF 值约为 10.20。

上述结果表明, 金鱼藻和麦穗鱼对氟磺胺草醚

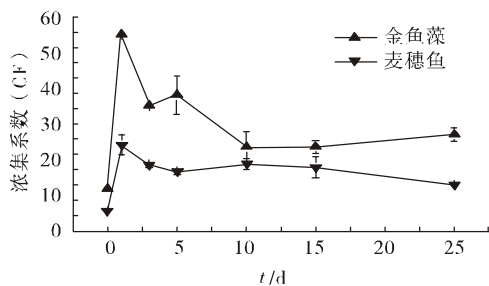


图3 金鱼藻和麦穗鱼对氟磺胺草醚的富集

Figure 3 Bioconcentration of fomesafen in *Ceratophyllum demersum* and *Psudorasobora parva*

具有明显的生物积累现象,即体内蓄积速率大于代谢和排泄速率,且随着时间的推移,二者的 CF 值保持相对稳定,这样极有可能被其他生物摄入而造成进一步的危害。另外,由于金鱼藻具有较大的比表面积,其富集能力明显高于麦穗鱼。

3 结 论

(1)施药后,水体中 ^{14}C -氟磺胺草醚由于沉降、底泥吸附、鱼体摄取及金鱼藻的吸附、吸收而使其在水体中的含量迅速下降并趋于稳定。其消失动态符合单项指数衰减规律,其中:

$C_w=0.122\ 21\text{e}^{-2.968\ 23t}+0.047\ 78$, $\text{Chi}^2=0.000\ 03$, $r^2=0.989\ 14$
消失 50%所需的时间为 0.40 d。

(2)底泥对 ^{14}C -氟磺胺草醚有较强的吸附能力,引入药剂 5 d 就达到吸附平衡状态。

(3)金鱼藻和麦穗鱼由于自身的活动及水体中氟

磺胺草醚含量的变化,其最大吸收率均出现在施药后的 1 d 内,然后不断下降近稳定,其消失动态同样符合单项指数衰减规律分别为:

$$C_h=2.765\ 17\text{e}^{-0.280\ 31t}+1.037\ 65; C_f=0.767\ 65\text{e}^{-0.112\ 18t}+0.453\ 03$$

(4)金鱼藻和麦穗鱼均对氟磺胺草醚有明显的生物积累现象,但金鱼藻的富集效应高于麦穗鱼,其 CF 值均在 1 d 内达到最大,然后缓慢下降趋于稳定。

参考文献:

- [1] 默 涛,陈鹤鑫,陆貽通,等.农药残留分析方法[M].上海:上海科学技术出版社,1992. 238.
- [2] Guo J,Zhu G,Shi J,Sun J.Adsorption, desorption and mobility of fomesafen in Chinese soils[J].*Water Air And Soil Pollution*,2003, (148):77-85.
- [3] 刘立丽,史建君. ^{95}Zr 在鲫鱼体内的分布及在水生生态系统中的消长动态[J].上海交通大学学报(农业科学版),2003,21(2):81-85.