

甲胺磷和三唑磷在稻田中的降解迁移及吸附研究

赵 华, 徐 浩, 叶兴祥

(浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 浙江 杭州 310021)

摘 要: 采用田间小区试验及室内模拟试验方法, 研究了甲胺磷和三唑磷在稻田中的降解迁移和吸附情况。结果表明, 稻田喷施甲胺磷和三唑磷农药, 其残留分布状况为: 植株(90% 以上)> 土壤> 田水。甲胺磷在植株、田水和土壤中的残留降解半衰期分别为 3.2 ~ 3.7、2.5 ~ 3.0、6.0 ~ 10.3 d; 三唑磷在植株和土壤中的残留降解半衰期分别为 4.1 ~ 4.2、6.1 ~ 9.1 d, 在田水中施药后 7 d 已检不出残留。甲胺磷在 0 ~ 70 cm 土层中施药后 60 d 内均有残留检出, 三唑磷在 0 ~ 10 cm 土层中施药后 15 d 已检不出残留。在湿润土壤中, 甲胺磷的残留降解半衰期为 1.7 ~ 5.9 d, 三唑磷为 5. ~ 35.6 d; 在淹水土壤中, 甲胺磷和三唑磷则分别为 2.5 ~ 10.7 和 9.9 ~ 34.7 d。在同一种土壤中, 三唑磷的吸附率和吸附常数(*K*)均大于甲胺磷; 在不同土壤中的吸附随有机质含量和 *K* 值的增大而增加, 甲胺磷的吸附为粘壤土> 沙壤土> 壤粘土; 三唑磷为沙壤土> 壤粘土> 粘壤土。

关键词: 甲胺磷; 三唑磷; 稻田; 降解; 迁移; 吸附

中图分类号: S131.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2005)02 – 0284 – 05

Degradation, Movement and Adsorption of Methamidophos and Triazophos in Paddy Field System

ZHAO Hua, XU Hao, YE Xing-xiang

(Institute of Quality and Standard for Agricultural products ,Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Degradation, movement and adsorption of methamidophos and triazophos were studied. The half – lives of methamidophos in plants, field water and soil were 3.2 ~ 3.7 d, 2.5 ~ 3.0 d and 6.0 ~ 10.3 d, respectively, while that of triazophos was 4.1 ~ 4.2d in plants and 6.1 ~ 9.1 d in soil, yet not detected in field water after 7 days application. The half – life of methamidophos was 1.7 ~ 5.9 d and that of triazophos was 5.6 ~ 35.6 d under aerobic soil conditions; while, under anaerobic conditions, it was 2.5 ~ 10.7 d and 9.9 ~ 34.7 d for methamidophos and triazophos, respectively. In the 0 ~ 70 cm soil layer, methamidophos could be detected within 60 days after application, but triazophos was only found in soil layer of 0 ~ 10 cm within 15 days. Adsorption constant (*K*) of triazophos was higher than that of methamidophos in the same soil, and adsorption rate in different soil increased with the increase of organic matter content and *K* content. The order of adsorption rates in different soils was: clay loam > sandy loam> loam clay for methamidophos, sandy loam > loam clay> clay loam for triazophos.

Keywords: methamidophos; triazophos; paddy; degradation; movement; adsorption

甲胺磷(Methamidophos)和三唑磷(Triazophos)同为有机磷广谱性杀虫剂。前人对甲胺磷的研究主要集中在残留分析^[1~3]、对有益生物的毒性^[4~7]和对地下水的污染等方面^[8~10]; 对三唑磷的研究则主要在残留、毒性和土壤中的降解方面^[11~14]。

本试验以稻田环境为主要研究场所, 结合浙江稻田不同土壤类型中农药的迁移、降解和室内吸附试验, 以求探明甲胺磷和三唑磷在稻田中的降解、迁移

和吸附规律。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试农药: 甲胺磷纯品(98.3%)、50% 甲胺磷乳油、(杭州农药厂生产)、三唑磷纯品(96.4%), 20% 三唑磷乳油(浙江新农化工有限公司生产)。

供试土壤: 样品采自浙江省水稻田(0 ~ 20 cm 耕层), 经风干, 过 40 目和 60 目筛后备用。土壤理化性质如表 1。

1.2 试验方法

收稿日期: 2004 – 07 – 07

作者简介: 赵 华(1960—), 男, 副研究员, 主要从事农药环境生态及残留方面的研究工作。E – mail: zh1960@263.net

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils				
土壤类型	pH	有机质/%	CEC/meq·100 g ⁻¹ 土	采样地点
沙壤土	6.2	2.26	10.1	杭州
壤粘土	6.1	2.96	17.1	嘉兴
粘壤土	5.5	1.80	6.9	金华

1.2.1 三唑磷和甲胺磷在田间稻株、田水、土壤中的降解动态及其渗漏试验

本试验设在浙江杭州、嘉兴两地晚稻田，小区面积为 10 m²(重复 3 次)，小区四周筑田埂，并保持田块呈淹水状态。插秧后 10~15 d 喷施 50% 甲胺磷乳油(有效剂量 750 g·hm⁻²)和 20% 三唑磷乳油(有效剂量 600 g·hm⁻²)各一次，于药后当天、3、7、14、21、28 d 分别采集稻株、田水和土壤(0~10 cm 表土)样品，并于药后 5、15、30 和 60d 用土钻钻取不同层次(0~10、10~20、20~30、30~50 和 50~70 cm)的土壤，分析甲胺磷和三唑磷在稻株、田水和土壤中的残留量。

1.2.2 三唑磷和甲胺磷在 3 种供试土壤中降解的模拟试验

取 3 种经风干过 40 目筛的土样，每份 30 g，装入 100 mL 三角瓶内，分别拌入甲胺磷和三唑磷 2 种农药，使其含量为 10 mg·kg⁻¹。然后分成 2 组：湿润组，调节土壤水份至饱和持水量的 60%；淹水组，加水至土表上部有 1.5 cm 的水层。用棉塞将瓶口塞紧，置于 25℃ 培养箱内，定期(0、3、7、14、28 d)取样测定土样、水样中农药的含量。

1.2.3 三唑磷和甲胺磷在 3 种供试土壤中的等温吸附试验

称取 10 g 供试土壤(风干过 60 目筛)于 100 mL

具塞三角瓶内，加入 50 mL 含供试农药 1.0、2.5、5.0 和 10 mg·kg⁻¹ 的标准溶液，将瓶塞盖紧，摇匀，放在恒温振荡器(25℃)上振荡 24 h，振毕，再将土壤悬浮液移到具塞离心管中，4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min，取出上清液后，测定其农药含量。

1.3 测定方法

1.3.1 样品中甲胺磷的分析与检测

土壤样品用丙酮提取，稻株、田水用乙酸乙酯提取，经净化后用 GC- FPD 检测。添加 0.05~0.5 mg·kg⁻¹ 标准液的平均回收率为 82.3%~105.4%。

1.3.2 样品中三唑磷的分析与检测

稻株、土壤用乙酸乙酯提取，田水用二氯甲烷萃取，经净化后用 GC- FPD 检测。添加 0.05~0.5 mg·kg⁻¹ 标准液的平均回收率为 82.6%~106.7%。

2 结果与讨论

2.1 三唑磷和甲胺磷在稻株、田水、土壤中的降解动态及其在土壤中的渗漏

杭州、嘉兴晚稻田试验结果详见表 2、3。由表可见，稻田施用甲胺磷和三唑磷后，其残留主要分布在植株上，其次为土壤、田水，农药在植株、田水中的降解较在土壤中的快。甲胺磷的降解半衰期：稻株为 3.2~3.7 d，田水为 2.5~3.0 d，土壤为 6.0~10.3 d。三唑磷的降解半衰期：稻株为 4.1~4.2 d，土壤为 6.1~9.1 d，田水药后 7 d 已检不出残留。甲胺磷在土壤中易随水向下渗漏，0~70 cm 土层药后 5~60 d 均有残留检出，浓度随时间和深度递减，可能会造成对地下水的污染，有必要进行监测；三唑磷则不易在土壤中向下渗漏，除 0~10 cm 表土施药后 5~15 d 有残

表 2 甲胺磷和三唑磷在稻株、田水、土壤中的残留降解

Table 2 Degradation of methamidophos and triazophos in paddy plants, field water and soil							
农药	药后天数/d	稻株/mg·kg ⁻¹		田水/mg·kg ⁻¹		土壤/mg·kg ⁻¹	
		杭州	嘉兴	杭州	嘉兴	杭州	嘉兴
甲胺磷	0	31.050	24.870	0.230	0.141	0.640	0.906
	3	2.181	1.802	0.025	0.070	0.133	0.625
	7	0.702	0.200	0.005	0.002	0.060	0.358
	14	0.266	0.169	0.002	0.001	0.048	0.242
	21	0.123	0.041	0.001	0.0005	0.027	0.162
	28	0.067	0.025	LOD	LOD	0.013	0.133
三唑磷	0	32.500	20.920	0.363	0.607	0.057	0.187
	3	5.192	10.114	0.134	LOD	0.046	0.067
	7	70.930	1.550	LOD	LOD	0.035	0.027
	14	0.528	0.600	LOD	LOD	0.021	0.020
	21	0.307	0.290	LOD	LOD	LOD	0.013
	28	0.154	0.164	LOD	LOD	LOD	LOD

注：甲胺磷 LOD <0.000 5 mg·kg⁻¹，三唑磷 LOD <0.005 mg·kg⁻¹(下同)。

表 3 甲胺磷和三唑磷在 3 种供试土壤中的渗漏

Table 3 Leaching of methamidophos and triazophos in three tested soils

地点	土层/cm	药后 5 d		药后 15 d		药后 30 d		药后 60 d	
		甲胺磷	三唑磷	甲胺磷	三唑磷	甲胺磷	三唑磷	甲胺磷	三唑磷
杭州	0 ~ 10	0.476	0.114	0.076	0.084	0.061	LOD	0.012	LOD
	10 ~ 20	0.118	LOD	0.026	LOD	0.037	LOD	0.010	LOD
	20 ~ 30	0.033	LOD	0.023	LOD	0.012	LOD	0.009	LOD
	30 ~ 50	0.013	LOD	0.019	LOD	0.007	LOD	0.005	LOD
	50 ~ 70	0.008	LOD	0.005	LOD	0.005	LOD	0.005	LOD
嘉兴	0 ~ 10	0.710	0.221	0.040	0.005	0.013	LOD	0.008	LOD
	10 ~ 20	0.010	LOD	0.029	LOD	0.008	LOD	0.006	LOD
	20 ~ 30	0.009 6	LOD	0.024	LOD	0.005	LOD	0.010	LOD
	30 ~ 50	0.007 2	LOD	0.017	LOD	0.008	LOD	0.005	LOD
	50 ~ 70	0.007 2	LOD	0.012	LOD	—	LOD	0.008	LOD

留检出外,其余均未检出。

2.2 甲胺磷和 3 唑磷在 3 种供试土壤中的降解模拟试验

2.2.1 甲胺磷和三唑磷在 3 种供试土壤中的降解
甲胺磷和三唑磷在 3 种供试稻田土壤中的室内降解模拟试验结果列于表 4。由表可见,甲胺磷和三唑磷在土壤中的降解较快,甲胺磷略快于三唑磷,但二者差

异不明显,28 d 降解都已超过 86%。甲胺磷在砂壤土和壤粘土中的降解几乎无差异,28 d 已达到 99% 以上,而在粘壤土中则略低,主要是粘壤土中有机质含量低,微生物分解作用弱所致。三唑磷在 3 种土壤中的降解快慢顺序为:壤粘土> 砂壤土> 粘壤土。其降解快慢也与土壤有机质含量密切相关。土壤有机质含量高,农药降解快。

表 4 甲胺磷和三唑磷在 3 种供试土壤中的降解率(%)

Table 4 Degradation rate of methamidophos and triazophos in three tested soils(%)

农药	采样地点	土壤质地	湿润土				淹水土			
			3 d	7 d	14 d	28 d	3 d	7 d	14 d	28 d
甲胺磷	杭州	砂壤土	92.10	93.00	99.50	99.70	94.70	95.10	98.10	99.59
	金华	粘壤土	57.00	73.50	94.10	97.60	91.10	93.10	96.50	98.20
	嘉兴	壤粘土	97.80	99.70	99.70	100.0	95.80	96.70	99.76	100.0
三唑磷	杭州	砂壤土	82.00	85.00	87.20	89.30	74.20	81.90	90.90	94.20
	金华	粘壤土	65.00	80.20	83.20	88.10	77.20	80.60	81.70	86.60
	嘉兴	壤粘土	64.00	87.50	91.60	100.0	79.00	84.60	88.90	96.40

2.2.2 土壤水分状况对农药降解的影响

甲胺磷在金华湿润土和淹水土中的降解见图 1。结果表明,试验前期甲胺磷在淹水土中的降解速率高于湿润土,14 d 后趋于一致,在淹水土中的降解半衰期为 0.85 d,在湿润土中的降解半衰期为 3.6 d。说明甲胺磷在淹水土中较易降解。

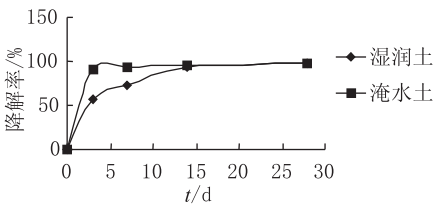


图 1 甲胺磷在不同水分土壤中的降解曲线

Figure 1 Degradation curves of methamidophos in different water content soils

三唑磷在嘉兴湿润土和淹水土中的降解见图 2。结果表明,在试验的前 7 d,三唑磷在淹水土中的降解快于湿润土,7 d 后两者接近,在淹水土和湿润土中的降解半衰期分别为 2.7 和 4.0 d。说明三唑磷在淹水土中降解稍快于湿润土。

2 种供试农药在不同水分条件的土壤中降解的相应统计值列于表 5。结果表明,有机磷农药甲胺磷和三唑磷在土壤中的降解过程符合一级化学反应动力学方程。25℃ 的温度和 60% 的饱和持水量已能满足

甲胺磷和三唑磷的降解条件,适当增加土壤有机质含量则降解加快。

2.3 三唑磷和甲胺磷在 3 种供试土壤中的等温吸附

农药在环境中的物理行为在很大程度上受农药在土壤中的吸附和解吸能力制约。土壤对农药的吸附不仅会影响农药在土壤中的移动与挥发性能,而且还会影响农药在土壤中的生物与化学降解特性。

表 5 2 种农药模拟试验的有关统计值

农药	处理	降解曲线方程	相关系数 r	半衰期($T_{1/2}$) d
甲胺磷	湿润土	$C = 9.22e^{0.194-9t}$	-0.993 8	3.60
	淹水土	$C = 10.675e^{0.817-1t}$	-0.997 6	0.85
三唑磷	湿润土	$C = 6.925e^{0.171-1t}$	-0.930 3	4.0
	淹水土	$C = 7.5e^{0.257t}$	-0.900 2	2.7

表 6 3 种稻田土对甲胺磷和三唑磷的吸附

农药	土壤类型	$C_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_e/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$X/m/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	K	$1/n$	r
甲胺磷	壤粘土	1.0	0.51	2.45	4.49	1.02	0.989 9
		2.5	1.44	5.30			
		5.0	2.48	12.60			
		10.0	5.14	24.30			
	砂壤土	1.0	0.41	2.5	6.49	0.89	0.986 6
		2.5	1.19	6.55			
		5.0	2.01	14.95			
		10.0	4.95	25.25			
	粘壤土	1.0	0.25	3.75	17.34	0.85	0.924 0
		2.5	0.33	10.85			
		5.0	1.39	18.05			
		10.0	2.23	38.35			
三唑磷	壤粘土	1.0	0.05	4.75	27.05	0.54	0.987 2
		2.5	0.15	11.75			
		5.0	0.77	21.15			
		10.0	1.99	40.05			
	砂壤土	1.0	0.14	4.30	32.92	0.92	0.931 9
		2.5	0.34	10.80			
		5.0	0.38	23.10			
		10.0	1.58	42.10			
	粘壤土	1.0	0.23	3.40	16.60	0.79	0.919 6
		2.5	0.32	11.35			
		5.0	1.32	18.40			
		10.0	2.67	36.65			

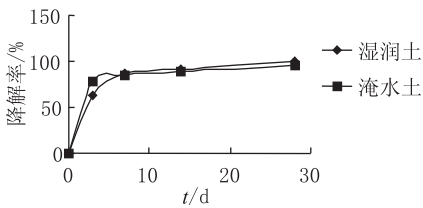


图 2 三唑磷在不同水分土壤中的降解曲线

Figure 2 Degradation curves of triazophos in different water content soils

以 Freundlich 等温吸附经验方程 $X/m = KCe^{1/n}$ 研究农药的吸附特性。式中 X 为吸附于土壤上的农药量 (mg), m 为土壤质量 (kg), C_e 为平衡溶液中农药浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K 为土壤吸附常数, $1/n$ 为常数, K 值的大小表示土壤对农药吸附程度的大小, $1/n$ 反映吸附量与平衡浓度之间的非线性关系。土壤对农

药的吸附量用公式 $X/m = (C_0 - C_e) V_0/m$ 求得。式中 X/m 为每千克土壤吸附农药的量, C_0 、 C_e 、 V_0 分别为试液的初始浓度、平衡浓度和初始体积。

将达到平衡时的土壤吸附量 X/m 及溶液中农药浓度 C_e 值转换为对数, 经一次回归, 求出 Freundlich 等温吸附方程的吸附常数 K 及 $1/n$ 值。甲胺磷和三唑磷在水-土体系中的吸附试验结果列于表 6, 吸附等温线如图 3、4 所示。

由表 6 和图 3、4 可见, 3 种土壤对农药的吸附量都随试液浓度增高而增大。甲胺磷在不同土壤中的吸附常数 K 值大小依次为: 粘壤土 > 砂壤土 > 壤粘土。三唑磷在不同的土壤中的吸附常数 K 值大小依次为砂壤土 > 壤粘土 > 粘壤土。其中砂壤土和壤粘土差异不大, 而与粘壤土有明显差异。同种土壤中的三

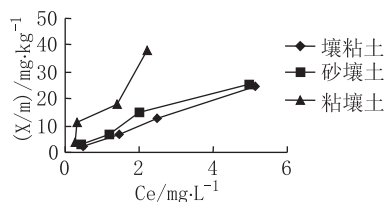


图 3 甲胺磷在水-土体系中的吸附等温线(25℃)

A: 壤粘土 B: 砂壤土 C: 粘壤土

Figure 3 Adsorption isotherms of methamidophos in the water-soil system (25℃) A: loam clay; B: sandy loam; C: clay loam

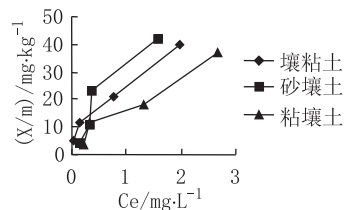


图 4 三唑磷在水-土体系中的吸附等温线(25℃)

A: 壤粘土 B: 砂壤土 C: 粘壤土

Figure 4 Adsorption isotherms of triazophos in the water-soil system (25℃) A: loam clay; B: sandy loam; C: clay loam

唑磷的吸附常数 K 值大于甲胺磷, 两者相差 5 倍(除粘壤土不明显外), 即甲胺磷较三唑磷不易为土壤所吸附, 这与田间和模拟的土壤降解试验结果相一致。

3 结论

(1) 稻田施用甲胺磷和三唑磷后, 降解较快。甲胺磷在稻株、田水和土壤中的降解半衰期分别为 3.2 ~ 3.7、2.5 ~ 3.0、6.0 ~ 10.3 d; 三唑磷的降解半衰期: 稻株为 4.1 ~ 4.2 d, 土壤为 6.1 ~ 9.1 d, 田水药后 7 d 已检不出残留。甲胺磷在土壤中易随水向下渗漏, 使用不当会造成对地下水的污染。

(2) 稻田淹水状态下有利于甲胺磷和三唑磷的降解, 土壤有机质含量高农药降解快。25℃ 的温度和 60% 的饱和持水量(土壤)已能满足甲胺磷和三唑磷的降解条件。

(3) 甲胺磷较三唑磷不易为土壤所吸附。这也是甲胺磷在土壤中的降解略快于三唑磷和甲胺磷易于在土壤中向下渗漏的原因所在。

参考文献:

[1] Blaha J J, Jackson P J. Multiresidue method for quantitative determina-

tion of organophosphorus pesticides in foods[J]. *J Assoc off Anal Chem*, 1985, 68(6):1095-1099.

[2] 李钦祖, 杨 炯, 金哲明. 水体中有机磷农药的气相色谱火焰光度测定[J]. *浙江工学院学报*, 1987, 34:64-69.

[3] Mallet C, Mallet VN. Conversion of a conventional packed column of organophosphorus pesticides in environmental water[J]. *J Chromatogr*, 1989, 481:37-44.

[4] L Chin YN, Sudderuddin KI. Effect of methamidophos in the growth rate and esterase activity of the common carp *Cyprinus carpio* L[J]. *Environ Pollut*, 1979, 18(3):213-220.

[5] Fiedler L. Assessment of chronic toxicity of select insecticides to honeybees[J]. *J Apic Res*, 1987, 26(2):115.

[6] Wenzel K D, Weissflog L, Martinetz D, et al. Biochemical behavior of methamidophos in different soils[J]. *Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde*. 1988, 151(3):205-209.

[7] Ramadan E M, Zidan Z H. Influence of certain organophosphorus insecticides on soil microflora. 2. Nonsymbiotic nitrogen fixers and nitrifying bacteria[J]. *Ann Agric Sci*, 1975, 20(2):65-71.

[8] Schmaland G. Calculation and application of the characteristic values of penetration for organic water pollutants[J]. *Wasserwirtschaft - Wassertech*, 1989, 39(8):191.

[9] Bretas F S, Haith D A. Linear programming analysis of pesticide pollution of groundwater[J]. *Trans ASAE*, 1990, 33(1):167-172.

[10] Iwan J. Pesticides in ground and drinking water. Result of a monitoring program conducted in the Federal Republic of Germany[J]. *Gesunde Pflanz*, 1988, 40(5):208-213.

[11] Karageorgiev D. Gas chromatographic method for determining triazophos residues in fruits[J]. *Gradinar Lozar Nauka*, 1981, 18(5):3-9.

[12] Hopper M L. Improved method for partition of organophosphate pesticide residues on a solid phase partition column[J]. *J Assoc off Anal Chem*, 1988, 71(4):731-734.

[13] Tu CM. Effects of pesticides on activities of enzymes and microorganisms in a clay soil[J]. *J Environ Sci Health*, 1981, B16(2):179-191.

[14] Magallona E D, Callejas E E. Degradation of triazophos and mevinphos in cabbage and soil[J]. *Philipp Agric*, 1979, 64(4):276-284.

[15] 张 乔, 李伟格, 黄士忠, 等. 有机磷农药的多残留气相色谱分析方法[J]. *环境科学学报*, 1988, 8(3):367-372.

[16] 施国涵. 有机磷农药在土壤中的吸附与降解[J]. *环境科学*, 1982, 3(4):69-72.

[17] 肖云祥, 陈鹤鑫, 樊德方. 三环唑在稻-土-水体系统中的持留、迁移变化[J]. *环境科学*, 1990, 11(5):6-12.