

氟虫腈在水稻土和红壤中的淋溶研究

黄家章^{1,2}, 郑永权¹, 刘新刚¹, 董丰收¹, 王艳艳³, 姚建仁¹

(1. 农业部农药化学与应用重点开放实验室, 中国农业科学院植物保护研究所 北京 100193; 2. 中国农业科学技术出版社, 北京 100081; 3. 北京新世纪认证有限公司, 北京 100035)

摘要: 采用物理模拟人工降雨的方法初步研究了淹水条件下氟虫腈在江西红壤和嘉兴水稻土的淋溶行为, 农药添加量为最高推荐用量的倍量, 降雨量为 $180 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 。结果表明, 经过 7 d 模拟人工降雨后, 在嘉兴土中, 95% 的农药仍驻留在 0~15 cm 的土壤中, 驻留量随深度增加而减少, 尤其在 10 cm 以下驻留量很小; 江西土中, 经过 7 d 淋溶, 有近 50% 的农药穿过了淋溶柱, 其最大淋溶深度还有待进一步研究。因此, 在嘉兴水稻土中施用氟虫腈, 对地下水的的影响较小; 在江西红壤中施用氟虫腈, 将会对地下水产生潜在威胁。

关键词: 氟虫腈; 环境行为; 江西红壤; 淋溶

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2010)增刊-0201-04

Primary Study on the Leaching Behavior of Fipronil in Paddy Soil and Red Soil

HUANG Jia-zhang^{1,2}, ZHENG Yong-quan¹, LIU Xin-gang¹, DONG Feng-shou¹, WANG Yan-yan³, YAO Jian-ren¹

(1. Key Laboratory of Pesticide Chemistry and Application, Ministry of Agriculture, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. China Agricultural Science and Technology Press, Beijing 100081, China; 3. Beijing New Century Certification Co., Ltd, Beijing 100035, China)

Abstract: Leaching behaviors of fipronil in Jiaying paddy soil and Jiangxi red soil were studied in the continuous flooding situation using physical simulating artificial rainfall method. The amount of fipronil added was twice of the maximum dosage recommended and the rainfall volume was $180 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$. The results showed that the added fipronil was mostly distributed in 0~15 cm layer in Jiaying paddy soil column after 7 days' continuous leaching and reduced with the deepness adding. However, about 50 percent of added fipronil was leached through column in Jiaying red soil, and the maximum leaching deepness was still waiting for being further studied. Thus, it can be concluded that the influence of fipronil on groundwater was small relatively when used in Jiaying paddy soil, but there was potential risk on groundwater when used in Jiangxi red soil.

Keywords: fipronil; environmental behavior; Jiangxi red soil; leaching

吸附和淋溶是影响农药在土壤-水体系中运动以及最终归趋的两个重要因素。如果农药能强烈的被吸附, 则它们就容易滞留在土壤的表面; 反之, 就容易被淋溶到地下水中, 造成水污染。氟虫腈((RS)-5-氨基-1-(2,6-二氯-4- α -三氟甲基苯基)-4-三氟甲基亚磺酰基-3-噻基吡唑), 商品名锐劲特, 是罗纳普朗克公司(现拜耳)开发的苯基吡唑类新型杀虫剂, 具有高效、广谱、长效、低毒等优良特

性, 但对一些环境生物(蜜蜂、虾蟹类等)毒性很高^[1-2]。1999年曾发生在稻田使用锐劲特后导致河水污染, 引发虾蟹死亡的事故。因此, 本文拟研究氟虫腈在淹水条件下在不同类型土壤中的迁移规律, 了解农药在土壤中的存在状况, 为科学评估氟虫腈对地下水 and 非靶标生物的潜在威胁提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 实验材料

氟虫腈(99.7%)标准品由农业部农药检定所提供。乙酸乙酯为色谱纯, 其余试剂均为分析纯。供试土壤取自江西南昌江西农业大学试验田 0~20 cm 的

收稿日期: 2009-07-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2009CB119000)

作者简介: 黄家章(1980—), 男, 硕士, 主要从事农药残留和环境毒理学研究。E-mail: jiazhanghuang@163.com

通讯作者: 郑永权 E-mail: yqzheng@ippcaas.cn

耕作层,土样风干后过1 mm筛,理化性质见表1。

表1 土壤理化性质

Table 1 Physiochemical properties of tested soils

采样地点	pH(S:W = 1:2.5) (0.01 mol · L ⁻¹ CaCl ₂)	有机质/ %	粘粒/ %	粉粒/ %	砂粒/ %	阳离子交换量/ cmol · kg ⁻¹	土壤质地
江西南昌	4.68	1.18	18.34	66.10	15.56	10.39	粉砂质粘壤土
浙江嘉兴	6.75	3.33	4.92	68.38	26.68	25.40	粉(砂)质壤土

注:有机质含量(OM%) = 1.724 × OC%, OC%为有机碳含量,采用油溶 - K₂Cr₂O₇容量法测定;土壤pH值由电位法测定;阳离子交换量(CEC)参考土壤农业化学常规分析方法测定;粒径分析采用 MASTERSIZER 2000 粒径分析仪测定。

1.2 仪器和设备

TG16 - WS 型高速离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;HZS - H 水浴恒温振荡器,哈尔滨东明医疗仪器厂;BÜCHI Rotavapor RE - 121 型旋转蒸发器,瑞士;Denver Instrument Company, Serial No. B041150 电子天平,美国;KQ - 250DB 型数控超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司;CHRIST RVC2 - 25 型离心浓缩仪,德国。

Varian 3400 型气相色谱仪(GC),美国瓦里安公司;⁶³Ni 电子捕获检测器(ECD),色谱柱 SE - 54 型毛细管柱(0.53 mm × 30 m)。色谱条件:载气(H₂)流速 1 mL · min⁻¹,补充气(N₂)流速 30 mL · min⁻¹;柱温 80 °C 保持 1 min,以 40 °C · min⁻¹ 升至 200 °C,保持 8 min;气化室温度 250 °C,检测室温度 300 °C,进样量 2 μL。氟虫腈的保留时间为 9.578 min。

可拆分不锈钢土柱:高为 18 cm,内径为 4.50 cm,每节长 1.5 cm,下端漏斗状,中国科学院理化研究所制造;HL - 2S 型恒流泵,上海青浦沪西仪器厂;SBS - 100 数控计滴自动部分收集器,上海青浦沪西仪器厂。

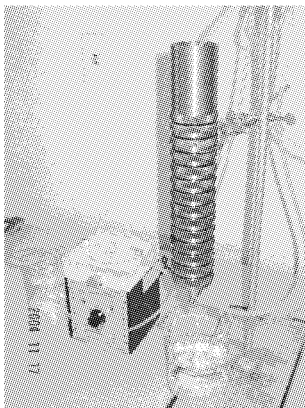


图1 淋溶试验装置

Figure 1 Equipment of leaching experiment

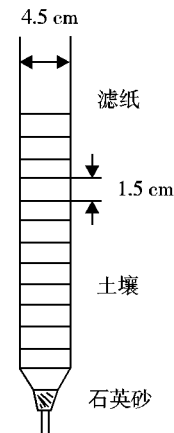


图2 可拆分不锈钢淋溶柱装置示意图

Figure 2 Schematic drawing of sectional stainless steel leaching column equipment

1.3 试验方法

不锈钢土柱分若干节,分节填装该土柱,层间用滤纸间隔。填装好 15 cm 的土柱后,将其垂直放置,安装好仪器设备。以恒流泵作为供水装置,将氟虫腈母液由柱顶端定量加入,氟虫腈的用量根据单独使用时的最大推荐使用剂量来确定,并且与淋溶柱的面积有关。供试物质在圆柱型土柱上的添加量可以通过下式计算^[3]:

$$M = \frac{A \cdot 10^9 d^2 \cdot \pi}{10^8 \cdot 4}$$

式中: M 为每根土柱的添加量, μg ; A 为推荐用量, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$; d 为土壤淋溶柱的直径, cm 。

根据农药登记公告汇编(2003),氟虫腈在水稻和十字花科蔬菜上的最大推荐用量为 $75 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。本试验以推荐剂量的倍量作为淋溶试验用量,经计算得到,淋溶试验的农药添加量为 $24 \mu\text{g}$ 。然后用去离子水淋溶,调节恒流泵的流速为 $12 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,相当于 24 h 、 180 mm 的降雨量,土柱下端的渗出液用烧杯收集。分别淋溶 1、2、4、7 d,每次试验结束后,将土柱平放分节测定其中氟虫腈的含量,同时测量流出液的体积并

测定流出液中氟虫腈的含量。整个试验间环境温度平均为 20 ℃。

土壤样品用混合溶剂(丙酮/水 = 65/35) 100 mL 振荡提取 1 h,抽滤,将滤液转移到 500 mL 分液漏斗中,水样取 50 mL 加入到 500 mL 分液漏斗中,再加入 100 mL 2% 的 Na₂SO₄ 溶液。分别用 50、30、30 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并萃取液。浓缩至干,用乙酸乙酯定容至 2 mL,供 GC 测定。

2 结果与分析

在土柱中加入氟虫腈后,农药可随水的淋溶而发生迁移,氟虫腈在土柱中的迁移可以看作是一种柱层析作用。本试验中土壤是固定相,水是流动相,每次淋溶的时间不同,亦即流动相的体积不同,因此氟虫腈在土壤中迁移的情况不一样。由图 3 和图 4 可见,随着淋溶的不断进行,氟虫腈的淋溶深度不断增加;浓度峰值不断向下推移。由于氟虫腈在江西红壤和嘉兴水稻土中的吸附率不同,其在两种土壤的土柱中迁移速度和淋溶深度也不同。

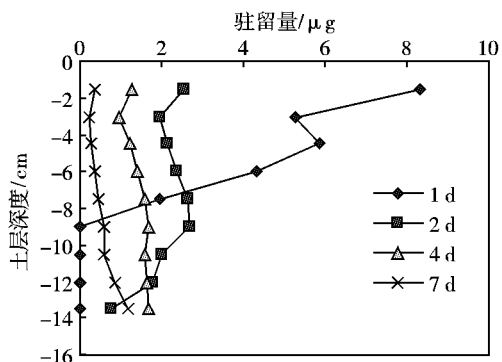


图3 氟虫腈在江西红壤土柱中的垂直分布
Figure 3 Vertical distribution of fipronil in Jiangxi red soil column

氟虫腈在红壤中的吸附率约为 39.64%^[4],农药的移动性较强。由图 3 可以看出,随土层深度增加,氟虫腈的驻留量下降较快,随淋溶时间的增加,农药迅速向下层转移,经过 1 d 淋溶可到 7.5 cm 处,第 2 d 可淋溶到 13.5 cm 处,淋溶结束后,有 44.52% 的农药淋出;而氟虫腈在水稻土中的吸附率约为 87.94%^[4],农药的移动性较弱。由图 4 可见氟虫腈的驻留量下降较慢,经过 7 d 淋溶,仅有 5.41% 的农药淋出,农药主要集中在 0 ~ 15 cm 的土层。

图 5 和图 6 清晰地表明不同深度处土层中氟虫腈滞留量随淋溶时间的变化趋势。由图 5 可以看出,江西红壤土柱 0 ~ 6.0 cm 深度的土壤中氟虫腈的滞

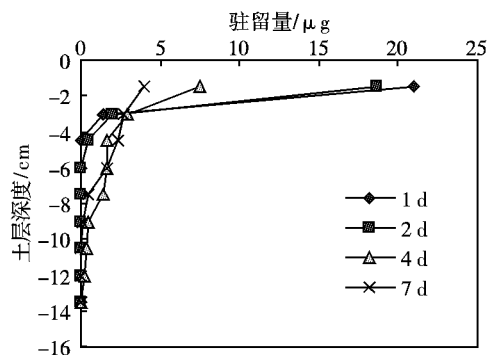


图4 氟虫腈在嘉兴水稻土土柱中的垂直分布
Figure 4 Vertical distribution of fipronil in Jiaxing paddy soil column

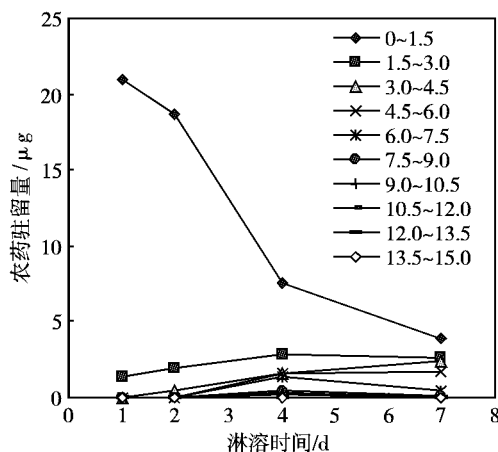


图5 在红壤不同深度氟虫腈含量随时间的分布
Figure 5 Fipronil content distributions with time at different depths of red soil

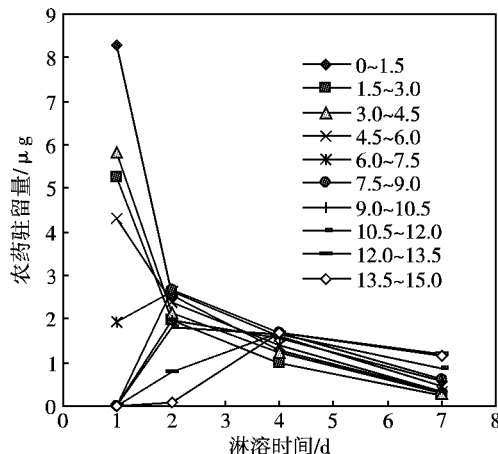


图6 在水稻土不同深度氟虫腈含量随时间的分布
Figure 6 Fipronil content distributions with time at different depths of paddy soil

留量随着淋溶时间的增长而逐渐降低,6.0 ~ 12.0 cm 深度的土壤中氟虫腈的含量在淋溶 2 d 后达到最大

值,12.0~15.0 cm 深度处土壤中氟虫腈的含量在淋溶4 d 时达到最大值,经过7 d 淋溶后农药可达到15.0 cm 处的土层,并且在淋溶水中检测到了相当于总加入量44.52%的淋出量。由图6可以看出,嘉兴水稻土土柱只在表层0~1.5 cm 呈下降趋势,由于氟虫腈在嘉兴水稻土中的吸附较强,在1.5~15.0 cm 的土层中滞留量随深度增加有上升趋势,但幅度并不大,7 d 之后仅有5.4%的农药被淋出。

3 讨论

本文首次采用物理模拟人工降雨的方法,对淹水条件下氟虫腈在江西红壤和嘉兴水稻土中的淋溶动态进行了研究,农药添加量按照氟虫腈在登记作物上的最高推荐用量的倍量用于试验,模拟降雨量为24 h、180 mm。结果表明,在嘉兴土中,经过7 d 淋溶,该农药主要分布在0~15 cm 的土壤中,并随深度的增加,由于土壤吸附作用,其滞留量越来越小,尤其在10 cm 以下滞留量很小;江西土中,由于吸附作用较弱,该农药的淋溶深度较大,经过7 d 淋溶,有近一半的农药穿过了土柱,其最大淋溶深度还有待进一步研

究。

由于本研究选用了较大的农药使用剂量,并且模拟了相当大的降雨量,可以认为:在嘉兴水稻土中施用氟虫腈,对地下水造成污染的可能性较小;在江西红壤中使用该农药,如果遇上连续降雨天气,将会对地下水产生潜在威胁。由于北方的田地不可能一直存在恒定的淹水高度,一般淹水1~2 d 就进行晒田,可以推测氟虫腈在这种条件下对地下水不会产生威胁。

参考文献:

- [1] U. S Environmental Protection Agency. New Pesticide Fact Sheet. PB96-181516. EPA737-F-96-005. U. S. EPA Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. May 1996.
- [2] U. S Environmental Protection Agency. EPA Reviews of: Fipronil (Frontline). U. S. EPA Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. 1994-1996.
- [3] OECD Guidelines for the testing of chemicals (Leaching in Soil Columns), Revised Draft Document. October 2002.
- [4] 黄家章,董丰收,刘新刚,等. 氟虫腈在4种土壤中的吸附和脱附初探[J]. 农业环境科学学报,2007,26(5):1685-1688.