

3 种烟碱类杀虫剂在土壤中的降解吸附特性及对地下水的影响

孔德洋, 葛峰*, 许静, 单正军, 石利利

(环境保护部南京环境科学研究所 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘要:采用室内模拟实验方法,以太湖水稻土、江西红壤和东北黑土为代表性土壤,研究了噻虫啉等 3 种烟碱类杀虫剂在土壤中的降解、吸附特性,并利用 GUS(Ground Ubiquity Score)指数分析了其对地下水污染的影响。结果表明,3 种烟碱类杀虫剂在 3 种土壤中均较易降解,降解半衰期在 5~31 d 之间,属于易降解农药,降解特性与土壤理化性质及农药本身性质有关。3 种烟碱类杀虫剂在江西红壤、太湖水稻土与东北黑土中的吸附较好地符合 Freundlich 方程, K_d 值在 0.30~14.70 之间, K_{oc} 在 42.8~1 750.9 之间,属难吸附农药。吸附性强弱与农药本身溶解性和土壤有机质含量有关,水溶性越强吸附越弱,有机质含量越高,吸附性越强。3 种烟碱类杀虫剂在太湖水稻土中的 GUS 值均小于 1.8,而在江西红壤中,其 GUS 值均大于 1.8,这 3 种杀虫剂在江西红壤中均有一定的淋溶性,对地下水均有一定的污染风险。

关键词:烟碱类杀虫剂;土壤;降解;吸附;地下水

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)11-2237-05

The Degradation and Adsorption of Neonicotinoid Pesticides in Soils and Its Effect to Groundwater

KONG De-yang, GE Feng*, XU Jing, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li

(Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, People's Republic of China, Nanjing 210042, China)

Abstract: Adsorption and degradation of three kinds of neonicotinoid pesticides in Taihu paddy soil, Jiangxi red soil and black soil were systematically studied using indoor simulation experiments, based on which the impact of neonicotinoid pesticides on groundwater was assessed with GUS index. The results showed that the three neonicotinoid pesticides were quickly degraded in the soils. The degradation half-life times was between 5 and 31 days, indicating they are easily biodegradable. Their degradation behavior attributed to both soil properties and the nature of pesticides themselves. The absorption of the three neonicotinoid pesticides on the selected soils followed Freundlich isotherm. The K_d values were between 0.30 and 14.70, K_{oc} values between 42.8 and 1 750.9, which indicated these pesticides are difficult to be adsorbed. The extent of adsorption is related to the solubility of pesticides and soil organic matter content. High water-soluble pesticides showed high rates of adsorption. The pesticides also prefer to adsorb on soil with high organic matter content. GUS index of the three kinds of neonicotinoid pesticides in paddy soils at Taihu Lake region was less than 1.8. While at Jiangxi red soil, the value was over 1.8, which underscores the potential risk of groundwater contamination due to leaching.

Keywords: neonicotinoid pesticides; soil; degradation; adsorption; groundwater

烟碱类杀虫剂是 20 世纪 70 年代壳牌公司发明的一类新化合物,具有对刺吸式口器害虫和一些咀嚼

式口器害虫高效、速效和持效以及对哺乳动物低毒、对环境安全等特点,迄今已有十几种烟碱类杀虫剂相继商品化^[1-2]。随着有机磷等高毒农药的禁用,烟碱类杀虫剂的使用越来越广泛,用量越来越大,其中,烯啶虫胺、噻虫胺、噻虫啉是具有代表性的 3 种烟碱类杀虫剂。虽然它们毒性较低,但它们对农产品及环境的安全性问题仍不容忽视^[3-5]。

由于烟碱类杀虫剂的大量使用,它们在环境中的

收稿日期:2011-03-03

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项基金项目(2008ZX07101-006-05)

作者简介:孔德洋(1977—),男,山东滕州人,副研究员,主要从事有机污染生态风险研究。E-mail:kdy@nies.org

* 通讯作者:葛峰 E-mail:gefeng@nies.org

归趋日益引起人们的重视,对其残留分析及在环境特性研究方面均做了一定工作,取得了一定的成果,为其安全使用提供了技术支持^[6-11]。但对其在土壤中消解规律研究较少,由此产生的对地下水的影响问题还没有引起重视。本文选择具有代表性的东北黑土、太湖水稻土和江西红壤作为供试土壤,研究了噻虫胺等 3 种烟碱类杀虫剂在不同土壤中的降解与吸附特性及其影响因素,同时分析了该农药对地下水的污染风险,为该类农药的安全使用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试农药:噻虫胺、噻虫啉、烯啶虫胺原药,纯度 95%以上。

供试土壤:选择江西红壤、东北黑土与太湖水稻土 3 种有代表性的土壤作为试验土壤,土样经风干、粉碎、过 20 目筛备用,其基本理化性质见表 1。

仪器设备:Waterse2695 液相色谱仪,2998 PDA 检测器(WATERS,USA);智能型人工气候箱(MMM公司, Ger);恒温振荡器(E24, USA)

试剂:丙酮、乙酸乙酯等为分析纯(南京化学试剂厂, CN);乙腈为色谱纯(Merck 公司, Ger)

1.2 试验方法

1.2.1 土壤降解试验

分别称取 20.0 g 上述 3 种土壤于 3 组 150 mL 三角瓶中, 每组 10 个, 分别均匀滴加 1 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的噻虫胺试验溶液,调节土壤水分至饱和持水量的 60%,用透气硅胶塞将瓶口塞紧,置于人工气候箱中恒温(25 ℃)恒湿(75%)培养,定期取样,测定土壤中农药含量。

1.2.2 吸附试验

选择水土比为 10:1, 称取 10.0 g 土样于 150 mL 具塞三角瓶中, 分别加入 100 mL 0.2~10.0 mg·L⁻¹ 的农药溶液(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 介质)。塞紧瓶塞,置于恒温振荡器中,于(25±1)℃、200 r·min⁻¹ 振荡 24 h,然后将土壤悬浮液转移至离心管中,高速离心,吸取上

清液 80 mL,测定水相中农药含量。同时设置不加土壤的对照处理。

1.2.3 样品测定

水样:直接取样,过 0.45 μm 滤膜,液相色谱测定。

土样:准确称取 20 g 土壤样品,加 30 mL 丙酮振荡提取 30 min,高速离心分离,将上清液过滤至三角瓶中,重复 1 次,合并提取液,于旋转蒸发仪上蒸干丙酮。倒入 250 mL 分液漏斗中,加入 30 mL 乙酸乙酯,振荡提取,静置分层后,收集上层有机相;下层溶液再用 20 mL 乙酸乙酯萃取 1 次,合并有机相,旋蒸至近干,N₂ 吹干后用甲醇定容,过 0.45 μm 滤膜,待进行液相色谱测定。

色谱条件:Waters 高效液相色谱仪(2695/2998), 色谱柱 4.6×200 mm 5 μm XTerra[®] RP18 柱。流动相:乙腈/水=30/70 (V/V), 流速 1.00 mL·min⁻¹; 进样量 10 μL,波长 265 nm,柱温 30 ℃。

上述条件下,噻虫胺的保留时间为 5.39 min,检测波长为 265 nm,噻虫啉保留时间为 6.53 min,检测波长为 242 nm, 烯啶虫胺的保留时间为 4.38 min。3 种农药在土壤中含量 0.20~10.00 mg·kg⁻¹ 范围内,回收率测定结果为 73.06%~87.31%, 相对标准偏差为 0.79%~5.48%。

2 结果与讨论

2.1 3 种烟碱类杀虫剂在土壤中的降解特性

农药在土壤中的降解特性是评价农药对生态环境影响的重要指标,噻虫胺等 3 种烟碱类杀虫剂土壤降解试验结果见表 2 和图 1。由研究结果可见,25 ℃ 时,除噻虫胺在红壤中的降解半衰期大于 30 d 外,3 种农药在江西红壤、太湖水稻土与东北黑土中的降解均较快,降解半衰期小于 30 d,根据国家环保总局颁布的《化学农药环境安全评价试验准则》,属于易降解农药。

避光条件下,农药在土壤中的降解主要为微生物降解与水解作用,与土壤有机质含量和 pH 值等因素

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physical-chemical properties of the tested soils

土壤类型	pH (水土比 2.5:1)	有机质/ g·kg ⁻¹	阳离子代换量/ cmol(+)·kg ⁻¹	质地
江西红壤	5.29	9.9	10.6	粘土
太湖水稻土	6.23	12.6	17.4	壤土
东北黑土	7.86	17.0	29.7	松沙土

表 2 3 种烟碱类杀虫剂的土壤降解特性
Table 2 Degradtion of neonicotinoid pesticides in soils

测试土壤	降解半衰期/d		
	噻虫胺	噻虫啉	烯啶虫胺
太湖水稻土	18.1	15.7	5.0
江西红壤	31.8	17.3	9.7
东北黑土	10.7	7.5	15.0

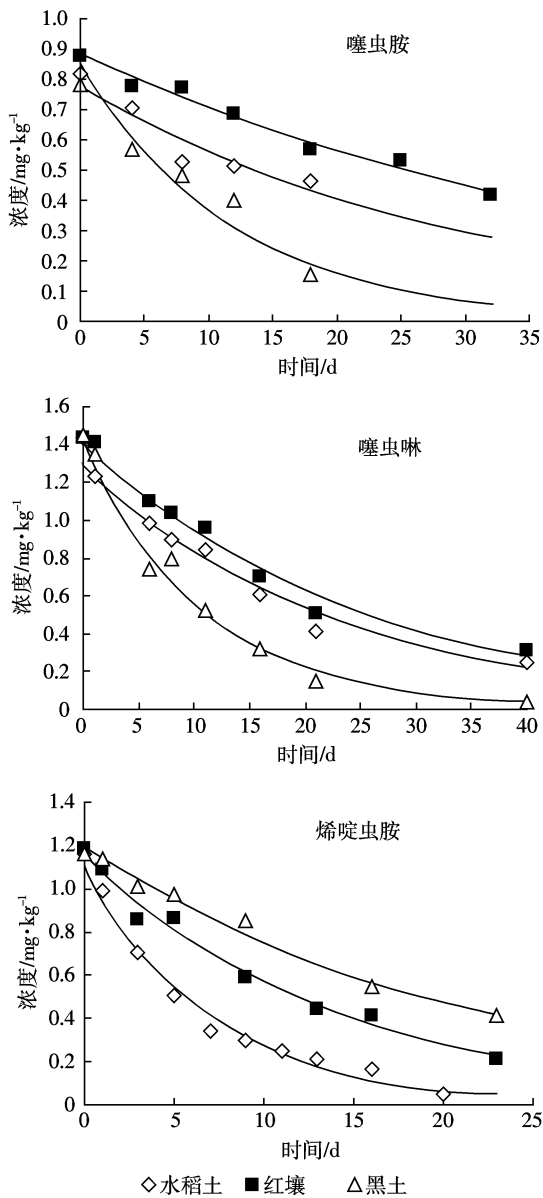


图 1 3 种烟碱类杀虫剂的土壤降解动态

Figure 1 The degradation of neonicotinoid pesticides in soils

有关。土壤有机质含量高, 利于土壤微生物的生存与繁殖, 对农药的生物降解作用强; 土壤 pH 值主要影响农药在土壤中的水解性能^[12]。

烟碱类杀虫剂在土壤中主要以微生物降解为主,

所以其在有机质含量较高的土壤中降解较快, 而在相对贫瘠的江西红壤中降解较慢。烯啶虫胺在 3 种土壤中降解均较快, 可能是主要以水解为主, pH 值是其 主要影响因素, 因此在有机质含量较高、pH 值较高的东北黑土中水解相对较弱。

2.2 3 种烟碱类杀虫剂在土壤中的吸附特性

农药在土壤中的吸附性, 是影响农药环境行为和归宿的支配要素之一^[13]。试验采用振荡平衡法, 测定了噻虫胺等 3 种烟碱类杀虫剂在江西红壤、太湖水稻土与东北黑土中的吸附特性, 结果见表 3。

由表 3 可见, 噻虫胺等 3 种烟碱类杀虫剂在江西红壤、太湖水稻土与东北黑土中的吸附均较好地符合 Freundlich 方程, K_d 值为 0.30~14.70 之间, K_{oc} 值为 42.8~1 750.9 之间。

根据土壤吸附特性等级划分标准, 噻虫胺在红壤和太湖水稻土中吸附常数 <5 , 属难吸附农药, 在东北黑土中吸附常数 K_d 在 5~20 之间, 属较难吸附农药。噻虫啉在红壤中吸附常数 <5 , 属难吸附农药, 在太湖水稻土和东北黑土中吸附常数 K_d 在 5~20 之间, 属较难吸附农药。而烯啶虫胺在 3 种土壤中吸附常数均 <5 , 属难吸附农药。

影响农药在土壤中吸附的因素包括农药本身性质及土壤理化性质^[14]。农药的水溶性、土壤 pH 值及土壤有机质含量是影响吸附性能的最主要因素。3 种农药均具有较好的水溶性, 因此在土壤中的吸附性能和水溶性一致, 水溶性越大, 吸附性越弱。3 种农药均为非离子型农药, 土壤中有机质含量是影响其在土壤中吸附性能的主要因素。对比试验结果可知, 吸附性能和土壤有机质含量有较好的相关性, 土壤有机质含量越高, 吸附性能越强。

2.3 3 种烟碱类杀虫剂对地下水的影响

农村饮水安全是反映农村社会经济发展和居民生活质量的重要指标, 是影响居民健康水平的重要因素。在中国农村, 很多地方仍然直接汲取地下水作为饮用水^[15]。随着农药的大量使用, 其对地下水的污

表 3 3 种烟碱类杀虫剂的土壤吸附特性
Table 3 Adsorption of neonicotinoid pesticides in soils

供试土壤	吸附常数(Freundlich)								
	噻虫胺			噻虫啉			烯啶虫胺		
	K_d	K_{oc}	r	K_d	K_{oc}	r	K_d	K_{oc}	r
太湖水稻土	3.18	578.2	0.991	9.63	1 750.9	0.993	0.36	65.4	0.964
江西红壤	0.58	82.8	0.850	1.04	148.6	0.998	0.30	42.8	0.929
东北黑土	6.15	651.2	0.997	14.70	1 556.5	0.966	0.62	65.6	0.966

染以及对人体健康的影响越来越引起重视,评价农药对地下水污染的影响也是人们研究关注的热点。影响农药对地下水污染的主要因素就是农药在土壤中的迁移性以及持久性^[16]。Michael 研究了 22 种农药^[17],基于农药降解半衰期和 K_{oc} 提出了 GUS (Ground Ubiquity Score) 迁移指数, $GUS=\lg(T0.5)(4-\lg K_{oc})$, 可用以划分农药淋溶的可能性。当 $GUS>2.8$ 时,表示这种农药是易淋溶农药;当 $1.8\leq GUS\leq 2.8$ 时为中等程度淋溶的农药; $GUS<1.8$ 时为不易淋溶的农药。

由表 4 可以看出,3 种烟碱类杀虫剂在太湖水稻土中的 GUS 值均小于 1.8,可以认为它们在太湖水稻土中不易淋溶。而在江西红壤中,GUS 值均大于 1.8,而噻虫胺的值更是大于 2.8,由此可以认为,研究的 3 种杀虫剂在江西红壤中均有一定的淋溶性,噻虫胺在江西红壤中更是易于淋溶。在红壤中,3 种烟碱类杀虫剂对地下水均有一定的污染风险。

3 结论

(1)3 种烟碱类杀虫剂在 3 种待测土壤中均较易降解,降解半衰期在 5~31 d 之间,属于易降解农药,降解特性与土壤理化性质及农药本身性质有关。

(2)噻虫胺等 3 种烟碱类杀虫剂在江西红壤、太湖水稻土与东北黑土中的吸附较好地符合 Freundlich 方程, K_d 值为 0.30~14.70 之间, K_{oc} 为 42.8~1 750.9 之间,属难吸附农药,吸附性与土壤有机质含量相关性较好。

(3)3 种杀虫剂在江西红壤中均有一定的淋溶性,噻虫胺在江西红壤中更是易于淋溶。在红壤中,3 种烟碱类杀虫剂对地下水均有一定的污染风险。

参考文献:

[1] 谢心宏,王福久. 噻虫啉(Thiacloprid)一种新的叶面施用杀虫剂[J]. 农药, 2010, 4(1):41-42.
XIE Xin-hong, WANG Fu-jiu. Thiacloprid: A new pesticide used on the leaf[J]. *Pesticide*, 2010, 4(1):41-42.

[2] 殷平,柏亚罗. 新烟碱类杀虫剂的回顾和展望[J]. 世界农药, 2003, 25(4):8-11.
YIN Ping, BO Ya-luo. The review and prospect of Neonicotinoid insecticides[J]. *World Pesticides*, 2003, 25(4):8-11.
[3] 黄振烈,梁丽燕,黄建勋,等. 烯啶虫胺原药的亚慢性经口毒性的实验研究[J]. 中国职业医学, 2006, 33(2):137-138.
HUANG Zhen-lie, LIANG Li-yan, HUANG Jian-xun, et al. Experimental research on subchronic oral toxicities of nitenpyram[J]. *China Occupational Medicine*, 2006, 33(2):137-138.
[4] 汪希兰,杨光红,潘雪莉,等. 烯啶虫胺的致突变性试验[J]. 癌变. 畸变. 突变, 2010, 22(5):397-400.
WANG Xi-lan, YANG Guang-hong, PAN Xue-li, et al. Mutagenicity test of nitenpyram[J]. *Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis*, 2010, 22(5):397-400.
[5] 袁德华. 烟碱类杀虫剂是蜜蜂的杀手[J]. 农药市场信息, 2008, 15:27.
YUAN De-hua. Neonicotinoid insecticides: The bee killer[J]. *Information of Pesticides Market*, 2008, 15:27.
[6] 吴进龙,张志一,李国平,等. 2.50%噻虫胺水分散粒剂分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(1):8-11.
WU Jin-long, ZHANG Zhi-yi, LI Guo-ping, et al. Analytical method of Clothianidin by HPLC[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2008, 29(1):8-11.
[7] 张冲,葛峰,单正军,等. 噻虫啉环境行为研究[J]. 农药, 2010, 49(11):830-833.
ZHANG Chong, GE Feng, SHAN Zheng-jun, et al. Study on environmental behavior of Thiacloprid[J]. *Agrochemicals*, 2010, 49(11):830-833.
[8] 路彩红,刘新刚,董丰收,等. 烯啶虫胺在棉花和土壤中的残留及消解动态[J]. 环境化学, 2010, 29(4):614-618.
LU Cai-hong, LIU Xin-gang, DONG Feng-shou, et al. Residue and degradation of nitenpyram in cotton and soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(4):614-618.
[9] 刘丽丹,侯志广,殷利丹,等. 噻虫啉在土壤和稻谷中的残留研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(23):12556-12558.
LIU Li-dan, HOU Zhi-guang, YIN Li-dan, et al. Research on thiacloprid residue in soil and rice[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(23):12556-12558.
[10] Hirotaka Obana, Msahiro Okihashi. Determination of acetamiprid, imidacloprid, and nitenpyram residues in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with diode-array detection[J]. *Agric Food Chem*, 2002, 50(16):4464-4467.

表 4 3 种烟碱类杀虫剂在土壤中的迁移特性
Table 4 Mobility of neonicotinoid pesticides in soils

供试土壤	迁移指数 GUS(Ground Ubiquity Score)								
	噻虫胺			噻虫啉			烯啶虫胺		
	DT ₅₀ /d	K _{oc}	GUS	DT ₅₀ /d	K _{oc}	GUS	DT ₅₀ /d	K _{oc}	GUS
太湖水稻土	18.1	578.2	1.56	15.7	1 750.9	0.90	5.0	65.4	1.53
江西红壤	31.8	82.8	3.13	17.3	148.6	2.26	9.7	42.8	2.34
东北黑土	10.7	651.2	1.22	7.5	1 556.5	0.71	15.0	65.6	2.57

- [11] 谢文, 钱艳, 丁慧瑛, 等. 液相色谱-电喷雾电离三级四极杆质谱法测定茶叶中6种烟碱类农药残留[J]. 分析化学, 2009, 37(4): 495-499.
- XIE Wen, QIAN Yan, DING Hui-ying, et al. Determination of six neonicotinoid pesticides residues in tea samples using high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(4): 495-499.
- [12] 蔡玉琪, 石利利, 单正军. 吡虫啉农药在土壤中的降解吸附和移动特性[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9): 1948-1951.
- CAI Yu-qi, SHI Li-li, SHAN Zheng-jun. Degradation, adsorption and migration of Pyridaben in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9): 1948-1951.
- [13] 王静, 赵莲莲, 刘子圣, 等. 丁吡吗啉在土壤中的吸附及淋溶特性[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11): 2128-2132.
- WANG Jing, ZHAO Lian-lian, LIU Zi-sheng, et al. Adsorption and leaching behavior of Pyrimorph in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11): 2128-2132.
- [14] 应兴华, 徐霞. 影响农药在土壤和沉积物上吸附作用的研究[J]. 中国农学通报, 2005, 21(8): 393-396.
- YING Xing-hua, XU Xia. Effects on sorption of pesticide by soils and sediments; A review[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2005, 21(8): 393-396.
- [15] 张荣, 李洪兴, 武先锋, 等. 我国农村饮用水水质现状[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(1): 3-6.
- ZHANG Rong, LI Hong-xing, WU Xian-feng, et al. Current situation analysis on china rural drinking water quality[J]. *Journal of Environment & Health*, 2009, 26(1): 3-6.
- [16] Manuel Arias-Estevéz, Eugenio López-Periago, Elena Martínez-Carballo. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2008, 123: 247-260.
- [17] Michael R B. The environmental impact of pesticide degrades in groundwater[C]//Herbicide Metabolites in Surface Water and Groundwater. ACE Symposium 630, 1995.

欢迎订阅 2012 年

《农业环境科学学报》

《农业环境科学学报》是由农业部主管、农业部环境保护科研监测所、中国农业生态环境保护协会主办的全国性学术期刊。是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国科学引文数据库核心期刊, 列入被引频次最高的中国科技期刊 100 名之内并入选《中国学术期刊(光盘版)》。本刊还被国外多家著名检索机构收录, 如美国《化学文摘》(CA) 和俄罗斯《文摘杂志》(AJ), 美国《剑桥科学文摘社网站: 水系统、水科学与渔业文摘、环境工程、水资源文摘及环境科学与污染管理》等 7 种国际检索系统列为来源期刊。本刊主要刊登农业生态环境科学领域具有创新性的研究成果, 包括新理论、新技术和新方法。读者对象为从事农业科学、环境科学、林业科学、生态学、医学和资源保护等领域的科技人员和院校师生。

《农业环境科学学报》为月刊, 每月 20 日出版, 大 16 开, 224 页, 每本定价 40.00 元, 全年定价 480.00 元。国内外公开发行, 全国各地邮局征订, 邮发代号 6-64。如读者在当地邮局漏订, 可通过邮局汇款至本刊编辑部补订。此外, 编辑部存有 2000 年以前的各卷合订本, 欢迎选购。

编辑部地址: 天津市南开区复康路 31 号

邮编: 300191

电话: (022) 23674336

传真: (022) 23674336

电子信箱: caep@vip.163.com

网址: <http://www.aes.org.cn>