

文章编号: 1674-7054(2019)03-0243-06

3种拟除虫菊酯农药在海南土壤中的降解特性

郑钊¹, 许佳彬¹, 王威¹, 邹丽君¹, 梁晓宇^{1,2}, 王萌^{1,2}, 张宇^{1,2}

(1. 海南大学植物保护学院, 海口 570228; 2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室, 海口 570228)

摘要: 采用室内模拟方法, 以海南沙土和壤土为代表土壤, 研究了拟除虫菊酯农药功夫菊酯、高效氯氰菊酯和联苯菊酯在土壤中的降解动态。结果表明: 3种拟除虫菊酯农药在土壤中的降解均符合一级动力学方程。好氧条件下, 3种农药在沙土中的降解半衰期分别为 115.52, 115.52, 99.02 d, 壤土中分别为 99.02, 49.51, 99.02 d。厌氧条件下, 沙土中降解半衰期为 49.51, 49.51, 57.76 d, 壤土中分别为 30.13, 34.66, 57.76 d。3种拟除虫菊酯农药在沙土中的降解较壤土慢, 且厌氧条件下降解速度显著快于好氧条件。

关键词: 拟除虫菊酯; 土壤; 降解; 生态安全

中图分类号: S 482.3⁺5

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2019.03.007

拟除虫菊酯农药(pyrethroid)是一类应用广泛的合成杀虫剂, 其品种和用量仅次于有机磷农药, 在杀虫剂类别中排名第2^[1]。目前, 多项研究表明拟除虫菊酯农药在日常生活^[2-4]、海产品^[5]、果蔬^[6, 7]中检出率较高, 并且对人体具有生殖、免疫等方面毒性^[8-12]。土壤是农药施用后的重要归宿之一, 是农药在环境中存在的重要介质, 其中, 降解是农药在环境存在的最后一道关卡。拟除虫菊酯农药在土壤中的降解是生物降解和非生物降解综合作用的结果, 生物降解主要包括土壤酶、土壤微生物以及蚯蚓等的作用, 非生物降解主要指水解、光解和氧化还原反应等^[13]。研究发现, 水稻土、沙土和壤土对氯氟氰菊酯、联苯菊酯和高效氯氰菊酯具有较强的吸附性^[14], 且难淋溶^[15], 施用后主要分布在表层土壤中。因此, 针对3种拟除虫菊酯农药在海南沙土和壤土中的降解进行研究十分必要。为了评估其对海南土壤环境的危害, 笔者选择在海南具有代表性的沙土和壤土作为供试土壤, 实验室条件下研究3种拟除虫菊酯农药在沙土和壤土中的降解特性, 旨在为拟除虫菊酯农药在海南的环境风险评估提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器及药剂 Agilent 6890N 气相色谱仪[配电子捕获检测器(⁶³Ni-ECD)]和安捷伦 BD-1 色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm), 安捷伦科技有限公司; H1850A 高速冷冻离心机, 湘仪离心机有限公司; HY-6A 双层摇床, 常州中捷实验仪器制造有限公司; HVE-50 高压灭菌锅, 日本 HIRAYAMA 公司; PYX-250S-B 恒温培养箱, 韶关市科力实验仪器公司。纯度均为 99% 的功夫菊酯(Cyhalothrin)、高效氯氰菊酯(Beta-cypermethrin)和联苯菊酯(Bifenthrin)标准品均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH。正己烷(色谱纯)购自赛默飞世尔科技有限公司, 正己烷(分析纯)购自广东光华科技股份有限公司, 其余试剂如丙酮、无水硫酸钠和二水合氯化钙均为分析纯, 购自广州化学试剂厂。无水硫酸钠经马弗炉 650 °C 煅烧 4 h, 存于干燥皿中备用。

1.2 供试土壤 供试土壤采集于海南儋州(0~15 cm 表层土壤), 去除植物根系及石块等杂质后的土壤

收稿日期: 2019-07-03

基金项目: 海南省重点研发项目(ZDYF2018062); 国家农产品质量安全监管经费项目(GJFP2019006)

作者简介: 郑钊(1994-), 男, 海南大学植物保护学院 2017 级硕士研究生. E-mail: 971794571@qq.com

通信作者: 张宇(1974-), 女, 教授. 研究方向: 农药残留和橡胶树病害防控. E-mail: yuzhang_rain@163.com

王萌(1975-), 男, 教授. 研究方向: 农产品质量安全. E-mail: wangmeng@hainu.edu.cn

经研磨、风干后过 900 μm 标准筛, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。土壤理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of soil tested

土壤类型 Type of soil	pH	有机质含量/% Content of organic matter	阳离子代换量/($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) CEC	黏粒含量/% Clay content
沙土 Sandy soil	5.5	0.780	2.87	13.3
壤土 Loam	5.0	0.994	3.91	18.5

1.3 土壤处理 好氧土壤: 分别称取 20 g 土壤(准确到 0.01 g)于 250 mL 棕色锥形瓶中,加水至土壤最大持水量的 60%,用透气的硅胶塞封口后,放入温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 的黑暗培养箱中避光培养,每个处理重复 10 次。定期取样,培养过程中保持水分不变。

积水厌氧土壤: 在好氧土壤的基础上,于土壤表面形成 1 cm 水层并通入 N_2 造成厌氧环境,试验过程中保持土壤表面 1 cm 水层。

1.4 样品制备 称取 10.00 g 处理后的土壤于三角瓶中,加入农药混匀,待丙酮挥发完毕后加入 190.00 g 土壤再次混匀。在三角瓶外部包裹一层锡箔纸防止农药光降解^[16],置于恒温培养箱中黑暗避光 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养,加入适量水保持土壤含水量。定期称取土壤样品进行检测。

将土壤样品置于具塞三角瓶中,加入 50 mL 丙酮振荡提取 2h 后过滤。滤液过 2 cm 无水 Na_2SO_4 柱后,旋转蒸发至近干。加入分析纯正己烷分液,正己烷分 20 mL 和 10 mL 2 次加入,每次振荡萃取 3 min,将两次萃取有机相合并旋转蒸发至近干,用 2.00 mL 色谱纯正己烷定容,再用正己烷稀释 100 倍后待测。

1.5 色谱条件 采用 BD-1 色谱柱(30 m $\times$ 250 μm , 0.25 μm); 检测器选用 ECD 检测器; 色谱柱升温程序为 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,然后以 6 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$ 保持 6 min; 进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度 320 $^{\circ}\text{C}$; 分流进样 10:1; 进样量 1.0 μL ; 载气氮气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.6 添加回收试验 将浓度为 0.1, 1.0, 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液加入空白土壤,振荡混匀后在通风柜中静置 30 min,每个处理 5 次重复,按上述方法进行前处理及测定,计算添加回收率和相对标准偏差。

1.7 降解半衰期计算方法及分级标准 拟除虫菊酯农药在土壤中的降解按照一级动力学方程 $c_t = c_0 e^{-kt}$,降解半衰期按照 $t_{0.5} = \ln 2/k$ 计算。农药在土壤中的降解等级按照《化学农药环境安全评价试验准则》进行划分^[17],详情见表 2。

表 2 农药在土壤中的降解等级划分

Tab. 2 Grading of degradation characteristic in soil

等级 Levels	半衰期/d Half-life/ $t_{0.5}$	降解性 Biodegradability
I	$t_{0.5} \leq 30$	易降解 Easy degradation
II	$30 < t_{0.5} \leq 90$	中等降解 Moderate degradation
III	$90 < t_{0.5} \leq 180$	较难降解 Less difficult degradation
IV	$t_{0.5} > 180$	难降解 Difficult degradation

2 结果与分析

2.1 3 种拟除虫菊酯农药在土壤中的添加回收率及相对标准偏差 从表 3 可知,在 0.1 ~ 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 添加水平下,3 种农药在沙土中的平均回收率在 72.17% ~ 98.16% 之间,相对标准偏差在 2.43% ~ 9.23% 之间;3 种农药在壤土中的平均回收率在 72.41% ~ 92.99% 之间,相对标准偏差在 1.67% ~ 9.80% 之间。

3 种拟除虫菊酯农药的回收率及相对标准偏差均符合农药残留试验准则要求^[17]。

表 3 3 种拟除虫菊酯农药在沙土和壤土中的添加回收率

Tab.3 Recovery of cyhalothrin, beta-rypermethrin and bifenthrin in sandy soil and loam(*n* =5)

样品类型 Sample type	添加水平 Spiked level/(mg · kg ⁻¹)	功夫菊酯 Cyhalothrin		高效氯氰菊酯 Beta-cypermethrin		联苯菊酯 Bifenthrin	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
沙土 Sandy soil	0.1	84.86	9.23	85.67	8.84	74.87	6.64
	1.0	84.77	7.11	81.94	8.23	76.80	8.08
	10.0	84.26	2.43	98.16	8.20	72.17	9.11
壤土 Loam	0.1	72.41	4.12	78.48	5.56	74.39	8.80

2.2 好氧条件下 3 种拟除虫菊酯农药在土壤中的降解特性 表 4 为好氧条件下 3 种拟除虫菊酯农药在沙土和壤土中的降解参数,回归曲线符合一级动力学方程。沙土基质线下功夫菊酯、高效氯氰菊酯和联苯菊酯的降解半衰期分别为 115.52,115.52,99.02 d,降解速率为联苯菊酯>高效氯氰菊酯和功夫菊酯。壤土基质中功夫菊酯、高效氯氰菊酯和联苯菊酯的降解半衰期分别为 99.02,49.51,99.02 d,降解速率为高效氯氰菊酯>功夫菊酯和联苯菊酯。3 种拟除虫菊酯农药在壤土基质下的降解速率均快于或等于沙土基质。根据《化学农药环境安全评价试验准则》可知,只有在壤土基质中的高效氯氰菊酯属于中等降解农药,其余均为较难降解农药。

巴特等的研究表明,拟除虫菊酯农药在壤土中的降解速率一般快于沙土和黏土^[1],与本研究结果相一致。有机质的含量会影响高效氯氰菊酯,有机质含量高会加速高效氯氰菊酯的降解速率^[18]。本研究高效氯氰菊酯在壤土基质中的降解半衰期显著快于沙土基质,原因可能是壤土基质中有机质的含量高于沙土。其他研究中拟除虫菊酯类农药在土壤中的降解半衰期皆短于 30 d^[19-20],与本研究差异较大,原因可能是海南土壤中有机质含量较其他土壤少,影响了拟除虫菊酯农药的降解。三唑酰草胺在吉林黑土、江西红土和安徽水稻土中的降解速率不同,吉林黑土中降解最快,江西红土最慢,这个趋势与土壤中有机质含量的差异相同,有机质含量高的土壤中降解速率快^[21]。

表 4 好氧条件下 3 种拟除虫菊酯农药在沙土和壤土中的降解参数

Tab.4 Degradation parameters of cyhalothrin, beta - rypermethrin and bifenthrin in sandy soil and loam under aerobic conditions

农药 Pesticide	土壤 Soil	回归方程 Regression equation	相关系数 <i>R</i> ²	半衰期/ d Half-life/ <i>t</i> _{0.5}
功夫菊酯 Cyhalothrin	沙土 Sandy soil	$c_t = 4.444\ 4e^{-0.006t}$	0.958 0	115.52
	壤土 Loam	$c_t = 3.573\ 8e^{-0.007t}$	0.858 1	99.02
高效氯氰菊酯 Beta-cypermethrin	沙土 Sandy soil	$c_t = 2.2211e^{-0.006t}$	0.940 1	115.52
	壤土 Loam	$c_t = 2.2151e^{-0.014t}$	0.920 8	49.51
联苯菊酯 Bifenthrin	沙土 Sandy soil	$c_t = 4.3696e^{-0.007t}$	0.877 4	99.02
	壤土 Loam	$c_t = 6.6149e^{-0.007t}$	0.892 8	99.02

2.2 厌氧条件下 3 种拟除虫菊酯农药在土壤中的降解特性 厌氧条件下,3 种拟除虫菊酯农药在沙土和壤土中的降解皆符合一级动力学方程(表 5)。从表 5 可知,功夫菊酯、高效氯氰菊酯和联苯菊酯在沙土基质中的降解半衰期分别为 49.51,49.51,57.76 d,功夫菊酯和高效氯氰菊酯的降解速率相同且略快于联苯菊酯。3 种农药在壤土基质中的降解半衰期分别为 30.13,34.66,57.76 d。降解速率为功夫菊酯 > 高效氯氰菊酯 > 联苯菊酯。与好氧条件类似,3 种拟除虫菊酯农药在沙土基质中的降解速率较慢或等于壤土基质。厌氧条件下,6 个处理的降解半衰期在 30.13 ~ 57.76 d 之间,均为中等降解农药。

厌氧条件下,3 种拟除虫菊酯农药在土壤中的降解速率较好氧条件下加快,并且壤土基质下的降解速率快于沙土基质,趋势与好氧条件一致。厌氧条件下,通过在土层表面施加 1 cm 的水层及惰性气体的通入,使得好氧微生物的活性减弱,厌氧微生物活性增强^[21]。而微生物对拟除虫菊酯农药在土壤中的降解起着非常重要的作用^[22],可见,拟除虫菊酯农药在海南土壤中的降解主要是厌氧微生物作用的结果。

表 5 厌氧条件下 3 种拟除虫菊酯农药在沙土和壤土中的降解参数

Tab.5 Degradation parameters of cyhalothrin, beta-rypermethrin and bifenthrin in sandy soil and loam under anaerobic conditions

农药 Pesticide	土壤 Soil	回归方程 Regression equation	相关系数 R^2	半衰期 / d Half-life / $t_{0.5}$
功夫菊酯 Cyhalothrin	沙土 Sandy soil	$c_t = 2.1747e^{-0.014t}$	0.908 7	49.51
	壤土 Loam	$c_t = 1.9003e^{-0.023t}$	0.916 1	30.13
高效氯氰菊酯 Beta-cypermethrin	沙土 Sandy soil	$c_t = 1.3220e^{-0.014t}$	0.806 5	49.51
	壤土 Loam	$c_t = 1.2743e^{-0.02t}$	0.859 2	34.66
联苯菊酯 Bifenthrin	沙土 Sandy soil	$c_t = 4.1860e^{-0.012t}$	0.808 5	57.76
	壤土 Loam	$c_t = 4.4490e^{-0.012t}$	0.816 8	57.76

3 讨 论

实验室条件下,3 种拟除虫菊酯农药在海南标志性土壤沙土和壤土中的残留随着时间的延长而减少,降解动态均符合一级动力学方程。降解半衰期在 30.13 ~ 138.63 d 之间,属于中等降解农药或较难降解农药。本研究的降解半衰期显著高于其他研究^[23-24],其因为土壤中有机的含量过低。土壤中有机的含量会影响农药的降解速率,有机质含量越高农药降解相对较快^[25]。壤土基质下拟除虫菊酯农药的降解快于沙土基质,其原因可能是壤土中有机的含量略高,并且土壤黏粒含量高于沙土。

微生物作用是拟除虫菊酯农药在土壤中降解的主要方式,张春荣等的研究发现,好氧条件下农药的降解快于厌氧条件^[26],与本实验结果相反。其因为海南土壤由于土壤中有机的含量过低,土壤中好氧微生物含量及活性不高^[27]。

综上所述,海南土壤基质有机质含量过低,导致农药降解缓慢,3 种拟除虫菊酯农药在海南沙土和壤土介质下属于中等降解农药或较难降解农药,壤土基质下降解速率较沙土基质快,且厌氧条件可以加快农药的降解。实际使用后会残留在土壤中并造成一定的危害,实际条件下应注意用药。

参考文献:

- [1] 巴特,李学峰,刘细平.拟除虫菊酯降解行为研究进展[C]//北京农药学会.第二届农药与环境安全国际学术研讨会

- 论文集. 北京: 农业环境科学学报, 2005.
- [2] REGUEIRO J, LLOMPART M, GARCIA-JARES C. Development of a High-throughput Method for the Determination Of Organochlorinated Compounds, Nitromusks and Pyrethroid Insecticides in Indoor Dust [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1174(1/2) : 112 – 124.
- [3] LU C, ADAMKIEWICZ G, ATTFIELD K R, et al. Household pesticide contamination from indoor pest control applications in urban low-income public housing dwellings: a community-based participatory research [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(4) : 2018 – 2025.
- [4] SODERLUND D M, CLARK J M, SHEETS L P, et al. Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity implications for cumulative risk assessment [J]. *Toxicology*, 2002, 171: 3 – 59.
- [5] 蒋长征, 戎江瑞, 张立军, 等. 宁波市养殖水产品拟除虫菊酯类农药残留调查 [J]. *卫生研究*, 2007(6) : 692 – 693.
- [6] 李雪飞, 杨艳刚, 孙胜龙, 等. 蔬菜中有机磷、拟除虫菊酯类农药残留调查 [J]. *环境与健康杂志*, 2006, 23(5) : 418 – 420.
- [7] RIEDERER A M, HUNTER J R E, HAYDEN S W, et al. Pyrethroid and organophosphorus pesticides in composite diet Samples from Atlanta, USA adults [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1) : 483 – 490.
- [8] 胡春容, 李君. 拟除虫菊酯农药的毒性研究进展 [J]. *毒理学杂志*, 2005, 19(3) : 239 – 241.
- [9] KASAT K, GO V, POGO B G T. Effects of pyrethroid insecticides and estrogen on WNT10B Proto-oncogene expression [J]. *Environment International*, 2002, 28(5) : 429 – 432.
- [10] 徐竞. 猪肉中拟除虫菊酯类农药残留的测定 [J]. *肉类工业*, 2009(1) : 30 – 31.
- [11] CORCELLAS C, FEO M L, TORRES J P. Pyrethroids in Human Breast Milk Occurrence and Nursing Daily Intake Estimation [J]. *Environment International*, 2012, 47: 17 – 22.
- [12] XIA Y, BIAN Q, XU L, et al. Genotoxic effects on human spermatozoa among pesticide factory workers exposed to fenvalerate [J]. *Toxicology*, 2004, 203(1) : 49 – 60.
- [13] 张辉, 刘广民, 姜桂兰, 等. 农药在土壤环境中迁移转化规律研究的现状与展望 [J]. *世界地质*, 2000, 19(2) : 199 – 204.
- [14] 吉哲蓉, 张健, 王萌, 等. 3种拟除虫菊酯类农药在不同土壤中的吸附行为特性分析 [J]. *农药*, 2016, 55(11) : 821 – 824.
- [15] 许佳彬, 郑钊, 王璐芳, 等. 三种拟除虫菊酯类农药在砂土和壤土中的淋溶行为 [J]. *农药学学报*, 2018, 20(6) : 797 – 802.
- [16] 朱忠林, 单正军, 蔡道基. 溴氟菊酯的光解、水解与土壤降解 [J]. *农村生态环境*, 1996, 12(4) : 5 – 7.
- [17] 中华人民共和国农业部农药检定所. NY/T 761—2018 农作物中农药残留试验准则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [18] 何华, 徐存华, 孙成, 等. 高效氯氟菊酯在土壤中的降解动态 [J]. *中国环境科学*, 2003, 23(5) : 43 – 45.
- [19] 王璞, 何明远, 刘勇, 等. 4种拟除虫菊酯类农药在苎麻与土壤中的残留消解动态及最终残留研究 [J]. *湖南农业科学*, 2016(3) : 85 – 89.
- [20] 王彦辉, 柏连阳, 李欣, 等. 高效氯氟菊酯在柑橘和土壤中的残留消解动态 [J]. *农药*, 2011, 50(6) : 428 – 430.
- [21] 朱玉杰, 董旭, 王梅, 等. 三唑啉草胺在不同类型土壤中的降解特性 [J]. *农药学学报*, 2019, 21(1) : 112 – 118.
- [22] 虞云龙, 樊德方, 陈鹤鑫. 农药微生物降解的研究现状与发展策略 [J]. *环境科学进展*, 1996, 4(3) : 28 – 36.
- [23] 康燕玉. 联苯菊酯在土壤中残留动态以及相关降解影响因子的研究 [J]. *农业环境与发展*, 2013(1) : 86 – 89.
- [24] 余佳荣, 杨仁斌, 杨周宁, 等. 高效氯氟菊酯水乳剂在小白菜和土壤中的残留动态研究 [J]. *中国农学通报*, 2010, 26(20) : 344 – 348.
- [25] 赵文, 赵一杰, 王惟萍, 等. 实验室条件下威百亩及异硫氰酸甲酯在土壤中的降解特性 [J]. *农药学学报*, 2013, 15(5) : 567 – 573.
- [26] 张春荣, 汤涛, 何红梅, 等. 异噁唑草酮在土壤表面光解及在土壤中的降解和淋溶特性 [J]. *农药学学报*, 2019, 21(3) : 352 – 358.
- [27] 张逸飞, 刘娟娟, 孟磊, 等. 农业利用对海南省天然次生林土壤微生物的影响 [J]. *生态学报*, 2015, 35(21) : 6983 – 6992.

Degradation Characteristics of Three Different Pyrethroid Pesticides in Soil in Hainan

ZHENG Zhao¹, XU Jiabin¹, WANG Wei¹, ZOU Lijun¹, WANG Meng^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}

(1. College of Plant Protection, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China;

2. Ministry of Agriculture and Rural Affairs Agricultural Products Quality and Safety Risk Assessment Laboratory, Haikou, Hainan 570228, China)

Abstract: The degradation characteristics of three pyrethroid pesticides, cyhalothrin and beta-cypermethrin and bifenthrin, were studied in sandy soil and loam in Hainan province with indoor simulation method. The results showed that the degradation of these three pesticides in soils conformed to the first kinetic equation. Under aerobic condition, the cyhalothrin and beta-cypermethrin and bifenthrin had a respective half-life degradation of 115.52 d, 115.52 d and 99.02 d in sandy soil, and 99.02 d, 49.51 d and 99.02 d in loam. Under anaerobic condition, the half-life degradation of cyhalothrin and beta-cypermethrin and bifenthrin were 49.51 d, 49.51 d and 57.76 d in sandy soil, and 30.13d, 34.66d and 57.76 d in loam, respectively. These results showed that the degradation rates of cyhalothrin and beta-cypermethrin and bifenthrin were lower in sandy soil than in loam. The degradation rates of cyhalothrin and beta-cypermethrin and bifenthrin were significantly higher under anaerobic condition than under aerobic condition.

Keywords: pyrethroid; soil; degradation; ecological safety

(责任编辑: 潘学峰)