

赵亚洲,李景壮,席培宇,等. 螺螨酯在 3 种土壤中的淋溶特性[J]. 江苏农业科学,2015,43(1):359-361.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.01.118

# 螺螨酯在 3 种土壤中的淋溶特性

赵亚洲<sup>1,2</sup>, 李景壮<sup>2</sup>, 席培宇<sup>2,3</sup>, 段亚玲<sup>2</sup>, 陈 恺<sup>2</sup>, 谭 红<sup>2</sup>, 何锦林<sup>2</sup>

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州贵阳 550025; 2. 贵州省分析测试研究院, 贵州贵阳 550002;

3. 贵州科学院生物研究所, 贵州贵阳 550009)

**摘要:**研究螺螨酯在 3 种不同土壤中的淋溶特性,为该药的环境风险提供数据支持。采用薄层层析法进行土壤中淋溶试验,高效液相色谱测定螺螨酯在土壤中的含量,并评价螺螨酯在 3 种土壤中的迁移能力及其风险性。结果表明,螺螨酯在 3 种土壤薄层板中主要分布在 0~6 cm 土壤层中,比移值  $R_f$  均为 0.08。螺螨酯在黄壤、水稻土、石灰土中的移动能力均为不移动。在正常条件下,很难通过淋溶作用进入地下水而造成地下水污染,反而比较容易通过吸附作用吸附在土壤中,对土壤环境可能存在一定的风险性。

**关键词:**淋溶;螺螨酯;土壤;薄层层析法;高效液相色谱;比移值  $R_f$

**中图分类号:** TQ450.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)01-0359-03

我国人口众多,可耕作面积小,以占世界 7% 的耕地面积养活世界 22% 的人口<sup>[1]</sup>,其中农药的作用功不可没,每年挽救的粮食都可以占粮食总量的 7% 左右<sup>[2]</sup>。农药在对粮食作出贡献的同时,在环境中的残留量也越来越大,而土壤是农药在环境中的“贮藏库”,也是向水、大气等其他环境介质转移的“集散地”。农药在土壤中的吸附和淋溶特性决定了其在土壤中的迁移性,是评价其环境行为的重要指标,特别与其对地下水污染的风险密切相关,因而研究农药在土壤中的淋溶及迁移规律对地下水农药污染的防治具有重要意义。农药本身的理化性质及土壤特性是决定其在土壤中的吸附性和淋溶性的重要因素,通常以比移值  $R_f$  来评价农药在土壤中的移动性能。

螺螨酯(spirodiclofen)是一种新型广谱杀菌剂,在防治螨虫方面有很好的药效,但同时会在土壤、水等环境中残留。目前对螺螨酯的关注主要在与其它农药混用的增效、作物及土壤与甘蔗中的残留检测等方面<sup>[3-6]</sup>,但对其在环境中的迁移规律研究甚少。贵州省是典型的喀斯特地貌,主要特征就是岩石裸露、水土流失严重、耕地土层单薄,这种特殊的地理环

境使得农药更容易进入地下水而引起污染<sup>[7]</sup>。为了解该农药施入农田后通过淋溶作用随水垂直向下移动的能力,本研究通过室内模拟,研究了螺螨酯在 3 种土壤中的淋溶特性,为综合评价其环境安全性提供了科学依据,对改善贵州省作物田间管理、科学使用农药、降低环境污染、保护生态环境具有重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),配有 DAD 检测器、自动进样器、化学工作站和 Thermo ODS HY-PERSIL(100 mm×4.6 mm,5  $\mu$ m);循环水式真空泵/旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);BS300S-WE1 型电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司,0.1 mg];移液枪(Thermo Electron)、层析板、铺板器以及常规实验室设备。

98.5% 螺螨酯标准品(国家农药质检中心,北京);乙腈(色谱级,德国 Merck 公司)。

### 1.2 试验材料

本试验以黄壤、石灰土、水稻土作为供试土壤,其中黄壤采于贵州省清镇市中八茶园;水稻土采于贵州省平坝县稻田;石灰土采于贵州省关岭县花江旱地。土壤样品采集后,摊成 2 cm 厚的薄层,间断地压碎、翻拌,拣出碎石、砂砾及植物残体等杂质,置于室温自然晾干后,磨碎过 2 mm 筛,室温保存备用。土壤的理化性质见表 1。

收稿日期:2014-04-10

基金项目:国际合作项目(编号:2011DFB41640)。

作者简介:赵亚洲(1989—),男,陕西渭南人,硕士研究生,研究方向为环境毒理。E-mail:zhao-yazhou-1234@163.com。

通信作者:段亚玲,硕士,工程师,研究方向为农药安全评价研究。

E-mail:duanyaling2006@163.com。

[8]冯 斐,周文斌,吴 婷,等. 厌氧 MBR 处理垃圾渗滤液的实验研究[J]. 工业水处理,2012,32(9):38-40.

[9]熊小京,冯喆文. 垃圾渗滤液厌氧 BF/好氧 MBR 工艺的脱氮特性[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2008,29(1):68-71.

[10]陈中颖,余 刚,张彭义,等. SiO<sub>2</sub> 纳米粉掺杂对薄膜光催化剂结构和活性的影响[J]. 环境科学,2002,23(6):40-44.

[11]童 新,王军辉. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化去除水中痕量双氯芬酸的研究[J]. 环境污染与防治,2012,34(8):53-57.

[12]Kim Y C, Lee K H, Sasaki S, et al. Photocatalytic sensor for chemi-

cal oxygen demand determination based on oxygen electrode[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(14):3379-3382.

[13]邢丽贞,冯 雷,陈华东,等. TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 山东建筑大学学报,2007,22(6):551-556.

[14]《水和废水检测分析方法指南》编委会. 水和废水检测分析方法指南[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:279-281.

[15]郑淑平,李亚静,孙力平. 聚合氯化铝与粉末活性炭联合强化混凝处理垃圾渗滤液[J]. 环境工程学报,2013,7(7):2443-2446.

表 1 土壤的理化性质

土壤类型	pH 值	有机质含量 (g/kg)	<0.01 mm 黏粒 含量 (%)	阳离子交换量 (cmol/kg)
黄土	4.40	57.36	77.6	19.90
石灰土	7.60	77.49	39.0	33.38
水稻土	6.58	44.20	56.6	15.86

1.3 试验方法

1.3.1 螺螨酯标准溶液的配制 储备液的配制:准确称取 0.050 6 g 的螺螨酯于玻璃小烧杯中,加入乙腈将其定量转至 100 mL 容量瓶中,定容,即配得浓度为 500.0 mg/L 的螺螨酯乙腈储备液。

标准溶液系列的配制:吸取不同体积的储备液,以乙腈为溶剂,配制浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 mg/L 的螺螨酯标准溶液系列。

1.3.2 土壤薄层层析板制备 参照《化学农药环境安全评价试验准则》<sup>[8]</sup>,称取过 0.25 mm 筛的土壤(黄壤、水稻土、石灰土)于烧杯中,用纯水调成泥浆状,涂布于 20 cm×7 cm 玻璃板上,土层厚度控制在 1.0 mm 左右。

1.3.3 土壤薄层层析法 涂布好的土壤薄板晾干后,于薄板底部中心 1.5 cm 处,用微量进样针吸取浓度为 500 mg/L 的螺螨酯标准溶液 20.0 μL,点样量为 10 μg,待溶剂挥发后,放在装有纯水的层析槽(液面高度 0.5 cm)中展开,至展开剂到达薄板 19.5 cm 处停止,然后晾干,将薄板上的土壤按等距离分成至少 6 段,分别测定各段土壤中的农药含量及其在薄板上的分布。每种土壤重复 3 次。

1.3.4 样品前处理 将土壤刮至 100 mL 三角瓶中,加入 20 mL 乙腈振荡提取 30 min,抽滤,多次用 5 mL 乙腈洗涤残渣,合并提取液,于旋转蒸发仪上浓缩至干;加入 2 mL 乙腈充分溶解后,过 0.45 μm 有机滤膜,HPLC 定量分析。

1.3.5 分析检测条件 色谱柱:Thermo ODS HYPERSIL;流动相:乙腈:水=9:1(体积比);柱温:30℃;流速:0.8 mL/min;检测器:DAD;检测波长:254 nm;进样体积 10 μL。此条件下螺螨酯的保留时间为 3.0 min。

1.4 数据处理

各段土壤中供试品含量在薄板上的比移值  $R_f$  按下式计算:

$$R_f = \frac{L}{L_{\max}}$$

式中: $L$  为最高浓度段的中心至点样点的垂直距离,单位为 mm(或 cm); $L_{\max}$  为点样点至前沿的距离,单位为 mm(或 cm)。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及其线性范围

以螺螨酯的质量浓度为横坐标( $x$ ),对应的响应峰面积为纵坐标( $y$ )进行线性回归。结果表明:螺螨酯在 0.1~50.0 mg/L 范围内具有良好的线性关系,标准曲线方程为: $y = 13.917x + 0.6514$ , $r^2 = 1.0000$ ,螺螨酯的标准曲线及标样色谱图分别见图 1、图 2。螺螨酯的保留时间约为 3.039 min,分析方法的最小检出量(LOD)为 1.0 ng。

2.2 仪器的精密度

在上述仪器条件下,待仪器基线稳定后连续对同一浓度

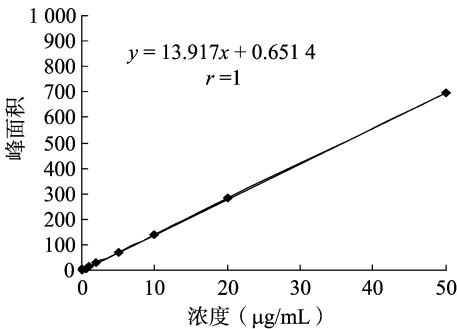


图1 螺螨酯标准曲线

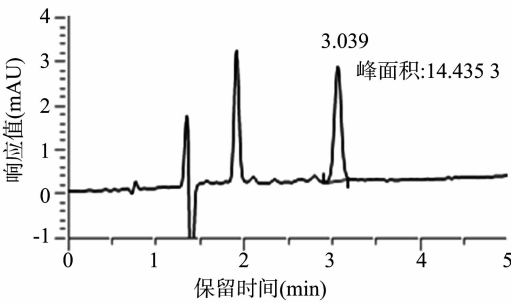


图2 1.0 mg/L 螺螨酯标样色谱

的样品(1.0 μg/mL)进行 6 次平行测定,进样量为 10 μL,结果表明,峰面积和保留时间的平均值、相对标准偏差分别为 14.01、1.51% 和 3.039 min、0.04%,说明该方法重现性好,仪器的精密度高。

2.3 方法的准确度和精密度

方法的准确度和精密度通过添加回收率和相对标准偏差(RSD)来表示<sup>[9]</sup>。根据试验要求在空白黄壤、水稻土、石灰土中分别加入质量浓度为 50.0 μg/mL 的螺螨酯储备液 100、200 μL 以及 500.0 μg/mL 的螺螨酯储备液 200 μL,使添加浓度分别为 0.5、1.0、10.0 mg/kg,每组设定 5 个平行,通过前处理后测定土壤中螺螨酯的残留量,测定结果见表 2。结果表明,螺螨酯在 3 种土壤中的平均回收率为 87.0%~98.0%,相对标准偏差为 1.0%~3.8%,方法的准确度和精密度均满足农药残留分析的要求<sup>[10]</sup>,3 种土壤的最小检出浓度(LOQ)均为 0.5 mg/kg。

2.4 螺螨酯在土壤层析板中的分布

通过薄层层析法测定螺螨酯在黄壤、水稻土、石灰土中的迁移能力,测定结果见表 3。结果表明,当展开剂达到薄层板前沿 19.5 cm 时,螺螨酯在 3 种土壤薄层板中主要分布在 0~6 cm 土壤层,很难移动,螺螨酯在 3 种土壤中的比移值  $R_f$  均为 0.08,参照农业部《化学农药环境安全评价试验准则》<sup>[8]</sup>中对农药移动性等级划分标准,螺螨酯在黄壤、水稻土、石灰土中的移动能力均为不移动。

一般来说,农药性质和土壤理化性质都能影响农药在土壤中的淋溶与迁移,而土壤有机质含量以及农药性质是影响农药在土壤中淋溶及迁移的主要因素。孔德洋等的研究结果表明,农药的水溶性越大,其在土壤中的吸附性越弱,淋溶性越强<sup>[11]</sup>。水溶性大的农药淋溶作用较强,更有可能进入深层土壤而造成对地下水的污染,螺螨酯的水溶解较低,在土壤中的移动性较差,与研究结果一致,它很难通过淋溶作用进入地

表 2 螺螨酯在土壤中的添加回收率

土壤类型	添加质量分数 (mg/kg)	回收率(%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5		
黄土	0.5	89.7	88.9	92.1	90.5	91.9	90.6	1.5
	1.0	95.4	97.0	99.0	97.8	95.8	97.0	1.5
	10.0	93.8	92.2	89.4	89.4	90.8	91.1	2.1
水稻土	0.5	88.7	85.9	90.1	87.5	86.9	87.8	1.9
	1.0	98.4	96.8	97.2	98.8	98.8	98.0	1.0
	10.0	90.5	94.1	91.6	95.9	94.0	93.2	2.3
石灰土	0.5	85.7	86.9	91.1	84.5	86.9	87.0	2.9
	1.0	93.8	90.2	85.2	93.2	90.0	90.5	3.8
	10.0	92.8	97.6	94.7	98.6	95.4	95.8	2.4

表 3 螺螨酯在土壤层析板中的分布特征

土壤段 (cm)	黄壤中的分布量(μg)			水稻土中的分布量(μg)			石灰土中的分布量(μg)		
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 1	重复 2	重复 3	重复 1	重复 2	重复 3
0~3.0	8.120	8.020	8.320	8.300	8.388	8.172	8.120	8.200	8.360
3.0~6.0	0.260	0.300	0.204	0.324	0.360	0.620	0.520	0.414	0.321
6.0~9.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9.0~12.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12.0~15.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15.0~18.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均 $R_f$ 值	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

注:ND 表示未测出。

下水而造成地下水的污染,反而比较容易通过土壤吸附作用吸附在土壤中,对土壤环境存在一定的风险性。

3 结论

贵州省是典型的喀斯特地貌,这种特殊的地理环境使得农药更容易进入地下水而引起污染。为了解农药施入农田后通过淋溶作用随水垂直向下移动的能力,本研究建立了螺螨酯在土壤中的淋溶特性,结果表明,当展开剂达到薄层板前沿 19.5 cm 时,螺螨酯在 3 种土壤薄层板的移动主要分布 0~6 cm 土壤层,其比移值  $R_f$  均为 0.08,其移动能力均为不移动(V 级)。螺螨酯在黄壤、水稻土、石灰土 3 种土壤中施用,很难通过淋溶作用进入地下水而造成地下水的污染,反而比较容易通过土壤吸附作用吸附在土壤中,对土壤环境存在一定的风险性。

参考文献:

[1]黄 普,乔传令. 昆虫解毒海解毒机理及其在农药污染治理中的

应用[J]. 农业环境保护,2002,2(13):285-287.  
[2]邓 欢. 百菌清在黑土中的光解及淋溶规律研究[D]. 长春:吉林农业大学,2012.  
[3]韩二通. 环境友好型溶剂在螺螨酯水乳剂制备中的应用研究[D]. 郑州:河南农业大学,2012.  
[4]王 进,岳永德,花日茂,等. 基质固相分散-液相色谱法测定柑桔中唑螨酯残留[J]. 食品科学,2007,28(1):239-242.  
[5]白 芸,许鹏军,高晓莎,等. 苹果及土壤中的螺螨酯残留分析方法[J]. 分析科学学报,2009,25(2):229-231.  
[6]谢 莉,杨仁斌,傅 强,等. 气相色谱法测定柑橘和土壤中螺螨酯残留[J]. 环境监测管理与技术,2012,24(2):40-44.  
[7]张广波,张广英. 浅析贵州喀斯特微地貌的成因及对水土保持影响[J]. 河南水利与南水北调,2012(4):65-66  
[8]化学农药环境安全评价试验准则(报批稿)[S].  
[9]岳永德,朱鲁生. 农药残留分析[M]. 北京:中国农业出版社,2004:36-80.  
[10]NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S]. 北京:中国农业出版社,2004.  
[11]孔德洋,许 静,韩志华,等. 七种农药在 3 种不同类型土壤中的吸附及淋溶特性[J]. 农药学学报,2012,14(5):545-550.