新农药吡虫啉及其代谢产物对土壤呼吸的影响

刘惠君 , 郑巍 , 刘维屏 * (浙江大学环境科学研究所 ,玉泉校区 ,杭州 310027)

摘要 :为评价吡虫啉对土壤生态环境造成的影响 ,用直接吸收法测定土壤呼吸强度 ,比较了吡虫啉浓度为 0 、10 、40 和 100μg/ g 及 40μg/ g 水解 、光解产物的影响 .结果表明高浓度吡虫啉对土壤呼吸的抑制作用较强 ,水解产物对土壤呼吸的影响小于吡虫啉 ,10 min 光解产物对土壤呼吸的影响要略强于吡虫啉 ,但 30 min 光解产物对土壤呼吸的影响大大降低 .13 d 后各处理的土壤呼吸强度基本恢复 .吡虫啉及其代谢产物均属于低毒或无实际危害的农药 ,对土壤微生物影响较小 .

关键词 :吡虫啉 ;代谢产物 ;土壤呼吸作用
中图分类号 : X592　　文献标识码 : A　文章编号 :0250-3301 (2001) 04-04-0073

Effects of Pesticide Imidacloprid and Its Metabolites on Soil Respiration

Liu Huijun , Zheng Wei , Liu Weiping (Environmental Science Institute , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

Abstract : Soil respiration was measured using NaOH absorbing technique. Imidacloprid were applied to soil samples at concentration of 0 , 10 , 40 , 100μg. g^{-1} , its hydrolysis and photolysis products were applied at 40μg. g^{-1}. The more significant effect at higher concentration of imidacloprid was observed. The effect of its hydrolysis product was minor than imidacloprid , but the photolysis products of 10 min have stronger effect , the effect decreased greatly in 30 min. Soil respiration recovered after 13 days. It showed that imidacloprid and its metabolites have little effect on soil microorganism.

Keywords : imidacloprid ; metabolites ; soil respiration

土壤的呼吸作用是指土壤微生物活动中释放 CO_2 的过程 ,可用来衡量土壤微生物的总活性[1 ,2] ,是农药环境安全性评价的一项重要指标 .国内外对吡虫啉的环境行为研究较少 ,主要是有关吡虫啉农药的水解和光解情况的研究[3 ,4 ,5] ,鉴定了一些降解产物 ,提出了不同的降解机理 .本文用 NaOH 直接吸收法测定 CO_2 的释放率 ,进一步研究了吡虫啉及其代谢产物对供试土壤呼吸作用的影响 ,比较全面地了解吡虫啉及代谢产物对土壤微生物的影响以及可能对土壤生态环境造成的危害 ,对吡虫啉在其它类型土壤中施用的安全性具有一定参考价值 .

1　实验方法

1.1　供试土壤

采集浙江大学花园内 2 ~ 10cm 耕作层土壤 ,风干过 0.8 mm 筛备用 ,土壤为黄筋泥 ,pH 为 7.10 ,有机质为 1.84 % , 粘土矿物(Clay %) 为 16.2 % .

1.2　供试农药及其代谢产物

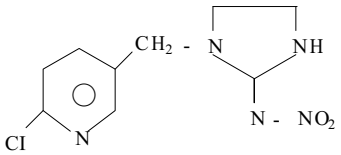
吡虫啉标准品(纯度 > 99 %) :由浙江菱化集团公司提供 85 %左右的原药粉剂 ,经提取 、重结晶后制得 .

吡虫啉水解产物 :吡虫啉标准品水解后经提取 、重结晶制得[3] .

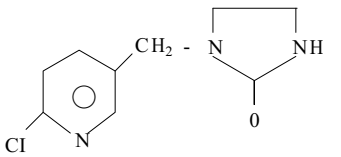
吡虫啉光解产物 :吡虫啉标准品置于石英光解器[6] 光照分解 10 min 和 30 min 所得的降

基金项目 :国家自然科学基金资助项目(3973420)
作者简介 :刘惠君(1970 ~) ,女 ,讲师 ,在职博士研究生 ,主要研究方向为污染控制化学 .
收稿日期 :2000-10-10
* 通讯联系人

解产物,是由吡虫啉及其光解产物组成的混合物.吡虫啉及其水解产物的化学结构见图 1.



(a)吡虫啉



(b)吡虫啉水解产物

图 1 吡虫啉及其水解产物化学结构式

Fig.1 Structure of imidacloprid and its hydrolysis product

1.3 试验方法

称取 50g 供试土壤于 100ml 小烧杯,加入 1g 葡萄糖及少量水拌匀.将小烧杯置于 2L 的密闭容器中,25 ±1 ℃恒温培养 1 周.1 周后分别加入不同剂量的吡虫啉农药,使其在土壤中的浓度分别为 0、10μg/g、40μg/g、100μg/g.同时设置吡虫啉代谢产物的试样,即 40μg/g 吡虫啉水解产物、40μg/g 吡虫啉 10min、30min 光解产物拌入土壤,并将上述试样的含水量调到土壤最大持水量的 60%,与盛有标准 NaOH 的小烧杯一起置于密闭容器中,恒温培养.实验平行设置 3 组.

1.4 分析方法

呼吸强度采用直接吸收法(密闭法)滴定测定[7],即在一个密闭的系统内放置土壤及过量的 CO_2 吸收剂(NaOH),直接吸收土壤产生的 CO_2,然后定期测定剩余的 NaOH,以确定土壤 CO_2 的释放量.

2 结果与讨论

2.1 吡虫啉对土壤呼吸的影响

表 1 为吡虫啉对土壤呼吸强度的影响,图 2 为吡虫啉对土壤 CO_2 释放总量的影响.从表 1 可见,吡虫啉施入土壤后,与对照相比,土壤 CO_2 释放速率(即土壤呼吸强度)有着显著差异.吡虫啉对土壤的呼吸有强烈的抑制作用,抑制强度随土壤中吡虫啉含量的增高而增强.施药后 2d 内,10、40、100μg/g 试样与对照土壤 CO_2 释放速率的差值分别为对照的 28.1%、58.7%、59.4%.经 SSR 测验[8]显示,40μg/g 和 100μg/g 2 个处理对土壤呼吸的抑制作用与对照相比达到 $\alpha = 0.05$ 水平上显著.随着培养时间的延续,受抑制的土壤呼吸强度逐渐恢复,其中施用吡虫啉浓度越低,土壤呼吸强度恢复越快,如 10μg/g 的试样 5d 后基本达到对照水平.13d 后高剂量(100μg/g)组中的 CO_2 释放速率恢复,并继续增大,超过对照试样,说明此时吡虫啉对土壤呼吸起着一定的促进作用,即吡虫啉对土壤的呼吸作用存在一定的刺激效应.同样也可以从图 2 看到,高剂量组的 CO_2 释放总量逐渐增大,赶上并超过低剂量的试样,缩小了与对照的差距.一个月以后所有试样与对照,在土壤呼吸强度上的影响趋于一致.

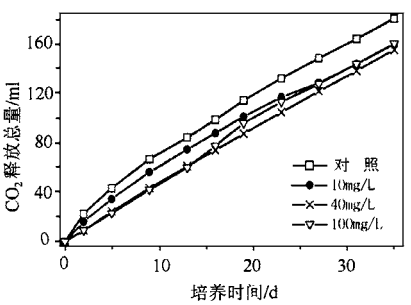


图 2 吡虫啉对土壤呼吸的影响

Fig.2 Effects of imidacloprid on soil respiration

2.2 吡虫啉水解产物对土壤呼吸的影响

吡虫啉水解产物对土壤呼吸作用的影响见图 3 和表 2.与同浓度的吡虫啉(40μg/g)一样,水解产物对土壤呼吸作用的影响也是先出现强烈抑制,其抑制作用与对照相比达到 $\alpha = 0.05$ 水平上显著.13d 后呼吸作用迅速恢复,并出现略微的激活.其中水解产物的激活程度要稍微大些,其 CO_2 释放总量比吡虫啉也要多些,但二者总的差异没有达到显著水平.所以从对土壤呼吸作用影响来看,水解产物与吡虫啉原药相似.这与吡虫啉及其水解产物对土壤酶活性

表 1　吡虫啉对土壤呼吸强度的影响(CO_2 释放速率)/ ml·d^{-1}

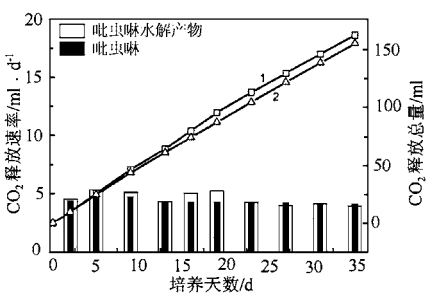
Table 1　Effects of imidacloprid on soil respiration

农药浓度/ μg·g^{-1}	t/d									
	0 ~ 2	2 ~ 5	5 ~ 9	9 ~ 13	13 ~ 16	16 ~ 19	19 ~ 23	23 ~ 27	27 ~ 31	31 ~ 35
对照	11.23	6.91	5.80	4.33	4.74	5.24	4.47	4.06	3.93	4.16
10	8.07	6.08	5.43	4.49	4.37	4.47	3.87	2.93	3.81	3.99
40	4.64	4.95	4.74	4.36	4.32	4.31	4.35	4.27	4.16	4.22
100	4.51	4.59	4.74	4.49	5.77	6.01	4.27	3.66	4.08	4.14

表 2　吡虫啉代谢产物对土壤呼吸的影响(CO_2 释放速率)/ ml·d^{-1}

Table 2　Effects of imidacloprid metabolites on soil respiration (CO_2 释放速率)

40/ μg·g^{-1}	t/d									
	0 ~ 2	2 ~ 5	5 ~ 9	9 ~ 13	13 ~ 16	16 ~ 19	19 ~ 23	23 ~ 27	27 ~ 31	31 ~ 35
对照	11.23	6.91	5.80	4.33	4.74	5.24	4.47	4.06	3.93	4.16
吡虫啉	4.64	4.95	4.74	4.36	4.32	4.31	4.35	4.27	4.16	4.22
水解产物	4.58	5.38	5.15	4.43	5.12	5.29	4.35	4.08	4.20	4.02
光照 10 min	3.39	3.01	5.58	4.73	4.63	5.54	5.04	3.66	3.43	4.04
光照 30 min	6.75	5.99	5.15	4.59	5.64	5.75	4.80	4.04	3.77	4.58



1. 水解产物 CO_2 释放总量　2. 吡虫啉 CO_2 释放总量

图 3　吡虫啉水解产物对土壤呼吸的影响

Fig.3　Effects of imidacloprid hydrolysis product on soil respiration

的影响规律是一致的,吡虫啉水解产物对土壤生态的影响要略小于吡虫啉.这主要与二者分子结构差异有关,因为吡虫啉咪唑环上连有强吸电子的基团 NO_2,它使咪唑环 C—N 上 C 原子的反应活性要强于水解产物咪唑环 C—O 上的 C 原子.这可从同浓度吡虫啉及其水解产物的紫外可见吸收谱图看出*,吡虫啉与其水解产物的最大吸收峰接近(吡虫啉 268 nm,水解产物 264 nm),但吡虫啉的吸收峰强度明显高于其水解产物.

2.3　吡虫啉光解产物对土壤呼吸的影响

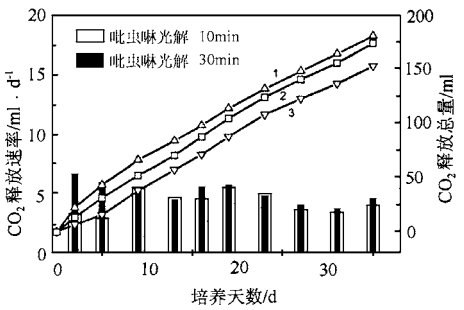
从吡虫啉光解产物对土壤 CO_2 释放总量和 CO_2 释放速率的影响来看(图 4 和表 2),在施药后的初始阶段,光照 10 min 得到的光解产物对土壤呼吸的抑制作用要强于吡虫啉原药,其差异达到 $\alpha = 0.05$ 水平上显著,并且远大于光照 30 min 的试样组,例如与对照试样相比其 CO_2 发生量在前 2 天仅为 30.2 %.随着培养时间的延续,受抑制的土壤呼吸强度逐渐恢复,到第 13 天,土壤呼吸速率就超过对照组.同时 CO_2 发生量也得到较大的增加,如前 5 天 CO_2 发生总量为对照的 36.6 %,而以前 9 天统计,CO_2 释放总量将升至对照的 57.4 %.光解产物

* 郑巍.吡虫啉农药物理化学与生物化学行为,博士学位论文.

对土壤呼吸的影响作用,与其对土壤酶活性的影响也基本一致,光照 10 min 得到的光解产物对土壤生态的影响程度要强于光照 30 min 的.这是因为光照作用使吡虫啉发生光氧化反应,从而逐步降解,光照时间越长,降解越完全.因此在光照 30 min 的试样中吡虫啉及一些光解产物含量要小于光照 10 min 的,由此可见吡虫啉光照时间越长其对土壤生态环境影响越小.

2.4 吡虫啉及其代谢产物对土壤呼吸的影响评价

农药对土壤微生物呼吸影响评价,一般采用 3 种方法[7,9]:安全系数法,田间用量等级划分法,危害系数法.根据这 3 种毒性等级划分标准,对于供试土壤而言,吡虫啉农药属于低毒或无实际危害的农药,而且其各代谢产物(水解产物和光解产物)均属于该范畴,即吡虫啉降解后对供试土壤微生物的危害较小.



1. 吡虫啉 CO_2 释放总量 2. 光解 30 min 产物 CO_2 释放总量 3. 光解 10 min 产物 CO_2 释放总量

图 4 吡虫啉光解产物对土壤呼吸的影响

Fig.4 Effects of imidacloprid photolysis products on soil respiration

3 结论

(1) 土壤呼吸强度对吡虫啉较为敏感,在农药施入的初期,吡虫啉对土壤的呼吸有强烈的抑制作用,抑制强度随土壤中吡虫啉含量的增高而增强.随着培养时间的延续,受抑制的土壤呼吸强度将逐渐恢复,并出现一定的刺激效应.

(2) 水解产物对土壤呼吸强度的影响略小于吡虫啉.

(3) 光照 10 min 得到的光解产物对土壤呼吸的影响要强于吡虫啉原药,并远大于光照 30 min 的试样组.光照时间越长,对土壤生态影响越小.

(4) 通过土壤呼吸影响评价,吡虫啉及其代谢产物均属于低毒或无实际危害的农药,即对土壤微生物的危害较小.

参考文献:

1 Wardle D A, Parkinson D. Effect of three herbicides on soil microbial biomass and activity. Plant and Soil, 1990, **122**: 21~28.

2 Zelles L, Bahig M E et al. Measurement of bioactivity based on CO_2-release and ATP content in soil after different treatments. Chemosphere, 1984, **13**(8): 899~913.

3 Zheng W, Liu W P. Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Imidacloprid. Pestic. Sci., 1999, **55**: 482~485.

4 Wamhoff H et al. Photodegration of imidacloprid. J. Agric. Food Chem., 1999, **47**: 1730~1734.

5 Schoz K et al. Photolysis of Imidacloprid (NTN33893) on the leaf surface of tomato plants. Pestic. Sci., 1999, **55**: 633~675.

6 刘维屏,王琪全,方卓.新农药环境行为研究——除草剂绿草定(Triclopyr)在土壤-水环境中的吸附和光解,中国环境科学,1995,**15**(4):311~315.

7 蔡玉祺,王珊龄,蔡道基.甲基异柳磷等四种农药对土壤呼吸的影响.农村生态环境,1992,**3**:36~40.

8 南京农业大学主编.田间试验和统计方法.北京:农业出版社,1985.91~100.

9 朱鲁生,张玉凤,樊德方.辛硫磷 甲氰菊酯及其混剂对土壤微生物的影响研究.农业环境保护,1999,**18**(1):25~27.