

白蚁防治药剂在模拟房屋白蚁预防施工土壤中残留降解性动态研究

王 俊 (合肥市白蚁防治研究所, 安徽合肥 230001)

摘要 [目的] 研究房屋白蚁预防药剂毒死蜱和联苯菊酯在合肥地区土壤中的降解动态。[方法] 以毒死蜱和联苯菊酯为供试药剂, 研究白蚁预防药剂在土壤中的残留降解性。[结果] 添加浓度为 50 mg/kg 时, 毒死蜱和联苯菊酯的回收率分别为 96.90% 和 93.25%, 变异系数分别为 2.76% 和 4.02%。毒死蜱在土壤中的降解可以分为先快后慢 2 个阶段, 而联苯菊酯在土壤中的降解符合一级动力学方程。2 种药剂的降解速度都较快, 但联苯菊酯的降解速度比毒死蜱慢, 毒死蜱的半衰期为 79.68 d, 联苯菊酯的半衰期为 94.96 d。由 2 种药剂的降解方程计算得联苯菊酯的有效期为 911 d, 毒死蜱的有效期为 478 d。[结论] 该研究为白蚁防治药剂在房屋白蚁预防工程中的合理应用、安全性评价以及制定行业质量标准提供了理论依据。

关键词 白蚁; 毒死蜱; 联苯菊酯; 土壤; 降解

中图分类号 X592 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)24-11703-02

Dynamic Study on the Degradability of Termiticide Residues in the Simulated Soil of Termite Prevention Treatment of Housing

WANG Jun (Hefei Institute of Termite Control, Hefei, Anhui 230001)

Abstract [Objective] The aim was to study the degradation dynamic of housing termiticides chlorpyrifos and biphenyl pyrethroid in soil in Hefei area. [Method] With chlorpyrifos and biphenyl pyrethroid as tested pesticides, the degradation of residual termiticides in soil was studied. [Result] When the added concn. was 50 mg/kg, the recoveries of chlorpyrifos and biphenyl pyrethroid were 96.90% and 93.25% resp. and their variation coefficients were 2.76% and 4.02% resp. The degradation of chlorpyrifos in soil could be divided into 2 stages, the first was fast stage and the following was slow stage. The degradation of biphenyl pyrethroid in soil accorded with first-order kinetics equation. Both the degradation speeds of the 2 pesticides were relatively fast, but the degradation speed of biphenyl pyrethroid was slower than that of chlorpyrifos. The half-life of chlorpyrifos was 79.68 d and that of biphenyl pyrethroid was 94.96 d. It was calculated out through degradation equations of the 2 pesticides that the valid period of biphenyl pyrethroid was 911 d and that of chlorpyrifos was 478 d. [Conclusion] The study provided theoretical foundation for the reasonable application and safety evaluation of termiticides in the termite prevention project of housing and establishing their industrial quality standard.

Key words Termite; Chlorpyrifos; Biphenyl pyrethroid; Soil; Degradation

随着科学的发展, 人们的环保意识不断增强, 一些高毒、对人类及环境危害大的杀白蚁剂陆续被禁用, 国内一些农药厂和白蚁防治研究机构相继开展了氯丹替代药物的研制工作, 一些产品如毒死蜱、联苯菊酯等先后投放市场使用。毒死蜱是美国陶氏化学公司于 1965 年研制并开发的广谱性杀虫剂^[1], 自 2000 年氯丹在我国禁用后, 毒死蜱几乎成了我国白蚁防治单位进行新建房屋建筑白蚁预防处理的首选药剂。联苯菊酯是由 FMC Corp. 研究开发的, 作为高效杀虫剂、杀螨剂使用^[2], 其在白蚁防治的应用是以杀白蚁剂 Biflex® TC 于 1995 年 6 月第一次在澳大利亚获得国家农药注册登记的。在我国, 联苯菊酯是近几年才逐渐大规模地应用于白蚁防治。

白蚁防治药剂要求残效期越长越好, 其在土壤中的稳定性和持久性也是越长越好。而药剂在土壤中的行为与气候和土壤类型有着非常密切的关系。Racke 等报道了土壤湿度、温度和使用浓度对毒死蜱的降解有重要的影响^[3]。1996 年他又测试了毒死蜱在 37 种土壤中的降解过程。Gold 等 (1996) 通过生测发现, 菊酯类农药在碱性、有机质含量高、黏粒含量高的土壤中持效期短, 相反在酸性、有机质含量低、黏粒含量低的土壤中持效期长。国内也有研究人员对毒死蜱的残留降解进行室内研究^[4-5]。而目前国内对不同类型土壤中毒死蜱、联苯菊酯的降解动态尚无系统的研究。笔者在合肥地区(黄棕壤)野外试验地模拟房屋白蚁预防施工现场, 根据《房屋白蚁预防工程施工技术规范》(试行)中推荐的浓度, 将药液均匀喷洒到试验地上, 再盖上石棉瓦, 研究其在土壤中的残留降解性, 以期建立与持效性有关的药剂评价体

系/模型。通过此体系/模型, 可以采用综合评价的方法对药剂及其使用浓度、使用量对于白蚁防治效果进行评价, 可为白蚁防治药剂在房屋白蚁预防工程中的合理应用、安全性评价以及制定行业质量标准提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1.1.1 白蚁防治药剂。40% 枫蚁平乳油 TC (40% 毒死蜱), 苏州市江枫白蚁防治有限公司; 5% 晔康杀白蚁悬浮剂 (5% 联苯菊酯), 常州晔康化学制品有限公司。试验施药前, 根据《房屋白蚁预防工程施工技术规范》(试行)推荐的浓度, 预防白蚁的药剂浓度分别为毒死蜱 1.0%、联苯菊酯 0.125%。用水稀释至使用浓度, 按 4 L/m² 统一施药液。

1.1.2 试剂。试验中所用到的试剂除特殊指明外, 均为 AR (分析纯)。毒死蜱 (纯度 99%) 标样、联苯菊酯 (纯度 97.8%) 标样均由国家农药质量监督检测中心提供; 石油醚 (60~90℃)、丙酮; 无水硫酸钠: 500℃ 烘烤 3 h, 自然冷却后使用; 3% Na₂SO₄ 溶液: 取 1 000 ml 的容量瓶, 准确称取 30 g 无水 Na₂SO₄, 用 500 ml 重蒸水溶解, 并在超声波上超声 5 min, 再用重蒸馏水定容至刻度; 提取液: 将石油醚和丙酮按体积比 1:1 混合。

1.2 试验方法

1.2.1 试验地设置。在合肥市瑶海区磨店乡选择一块平整的地块, 要求 2~3 年的试验期内不被破坏且土质匀一, 土壤厚度在 10 cm 以上, 试验前将地面整平, 去除杂草及石块, 随机选出 9 块 1 m × 1 m 的试验小区。其中 3 块为空白对照, 6 块为试验块 (3 块施用毒死蜱, 3 块施用联苯菊酯), 每一小区之间相距不小于 1 m。清除地块表面的植被, 周围下挖 20~25 cm, 砌砖墙, 坑顶以石棉瓦覆盖。

作者简介 王 俊 (1978 -), 女, 安徽寿县人, 硕士, 工程师, 从事白蚁防治研究。

收稿日期 2009-04-22

1.2.2 取样及样品的前处理。在施药后 1、7、14、30、60、120、240、365 d 揭开石棉瓦盖按 5 点法取 0~10 cm 深土样,混匀后放入样品袋内,贴上标签,带回实验室检测药物含量。待土样在室内稍阴干,将样品粉碎混匀后,称取 20.00 g 土样进行含水量测定。另外取 20.00 g 置于 500 ml 具塞三角瓶中,加入 100 ml 提取液,盖上塞子后在振荡器上以 100 r/min 的速度振荡 2 h。用铺 2 层滤纸的布氏漏斗抽滤,并用 30 ml 提取液分 2 次淋洗滤渣,合并滤液于 500 ml 分液漏斗中。在上述分液漏斗中加入 150 ml 3% Na₂SO₄ 溶液,剧烈振荡 1 min 后,静置分层。将上层石油醚过装有无水 Na₂SO₄ 的三角漏斗,收集于 100 ml 具塞量筒中。下层水相再用 30 ml 石油醚液-液分配萃取 1 次,过无水 Na₂SO₄,合并上层石油醚层于 100 ml 具塞量筒中,并用少许石油醚淋洗三角漏斗。用石油醚定容至 100 ml,将具塞量筒上下颠倒数次,充分混匀,静止 1 min 待测。

1.2.3 气相色谱测定。仪器:SP-2000 型,带 ECD 检测器;色谱柱:1 m(柱长)×3 mm(内径)不锈钢柱;担体:Whromosorb W, 80~100 目;固定液:SE30;载气:氮气(≥99.999%);进样量:0.4 μl;工作站:N-2000(浙江大学智能信息工程研究所)。

1.2.3.1 毒死蜱的检测条件。检测温度:色谱柱 230 ℃,检测器 250 ℃,气化室 250 ℃;载气流量:46 ml/min。

1.2.3.2 联苯菊酯的检测条件。检测温度:色谱柱 270 ℃,检测器 280 ℃,气化室 300 ℃;载气流量:46 ml/min。

2 结果与分析

2.1 测定方法的回收率 添加回收率试验每种药剂做了 2 个浓度档次的试验,经检验,回收率均符合试验检测要求(表 1),样品检测方法科学,可以使用。

表 1 毒死蜱和联苯菊酯在土壤中的添加回收率

药剂 Medicament	添加浓度//mg/kg Added concentration	回收 率//% Recovery	变异系数 CV//% Coefficient of variation
毒死蜱 Chlorpyrifos	500	93.68	3.30
	50	96.90	2.76
联苯菊酯 Bifenthrin	50	93.25	4.02
	5	97.72	4.44

2.2 毒死蜱、联苯菊酯在土壤中的降解 在试验当天,阳光很强,气温较高,伴有微风,估计对供试药剂的光解影响较大^[4]。

药剂的降解曲线表明(图 1、2),毒死蜱在土壤中的降解可以分为先后快后慢 2 个阶段,而联苯菊酯在土壤中的降解符合一级动力学方程。联苯菊酯的降解速度比毒死蜱慢。

试验结果表明(表 2),2 种药剂的降解速度都较快,毒死蜱的半衰期为 79.68 d,联苯菊酯的半衰期为 94.96 d。

3 讨论

药剂施入土壤后,其药效是反映药剂、有机体和环境条件 3 个环节之间的相互联系和综合作用的结果,影响因子很多,但主要受药剂本身、防治对象和环境条件 3 方面的影响。联苯菊酯属拟除虫菊酯类杀虫剂,毒死蜱属有机磷类杀虫剂,前者的挥发性低,稳定性较好,在土壤中的持效期较长。

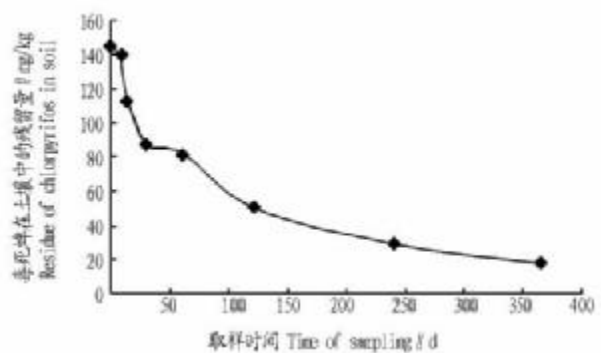


图 1 毒死蜱在土壤中的降解曲线

Fig.1 The degradation curves of chlorpyrifos in soil

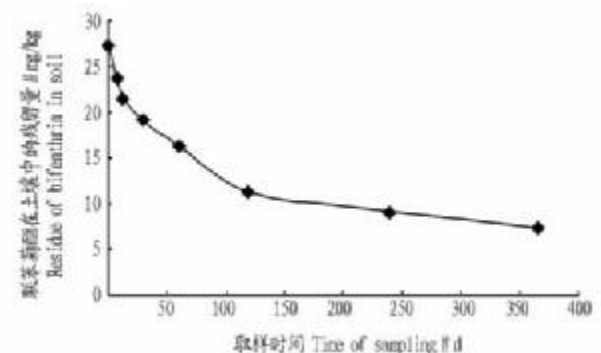


图 2 联苯菊酯在土壤中的降解曲线

Fig.2 The degradation curves of bifenthrin in soil

表 2 毒死蜱和联苯菊酯在土壤中的降解动态

Table 2 The degradation dynamics of chlorpyrifos and bifenthrin in soil

取样时间//d Time of sampling	mg/kg	
	毒死蜱残留浓度 Residue concentration of chlorpyrifos	联苯菊酯残留浓度 Residue concentration of bifenthrin
1	144.49 ± 8.68	27.35 ± 3.49
7	138.75 ± 2.03	23.71 ± 1.15
14	112.84 ± 6.75	21.39 ± 1.12
30	86.90 ± 3.44	19.04 ± 0.92
60	82.10 ± 5.58	16.25 ± 0.58
120	50.67 ± 3.60	11.36 ± 0.73
240	28.47 ± 1.67	9.23 ± 0.34
365	17.34 ± 1.63	7.35 ± 0.43

注:取样深度 0~10 cm;数值为 3 次重复平均值,均值 ± 标准差;毒死蜱: $C_t = 121.64e^{-0.0057t}$, 相关系数 $r = 0.963$, 半衰期 $T_{1/2} = 79.68$ d, 联苯菊酯: $C_t = 22.10e^{-0.0034t}$, 相关系数 $r = 0.8995$, 半衰期: $T_{1/2} = 94.96$ d。

Note: Sampling depth 0-10 cm; Data are average value, average value ± standard deviation of 3 times repeated. Chlorpyrifos: $C_t = 121.64 e^{-0.0057t}$, correlation coefficient $r = 0.963$, half life $T_{1/2} = 79.68$ d. Bifenthrin: $C_t = 22.10e^{-0.0034t}$, correlation coefficient $r = 0.8995$, half life $T_{1/2} = 94.96$ d.

针对白蚁危害的严重性,国家建设部于 1987 和 1993 年 2 次发文^[6-7],要求全国白蚁危害地区开展新建房屋白蚁预防工作。1999 和 2004 年又分别颁布了第 72 号令《城市房屋白蚁防治管理规定》和 130 号令《建设部关于修改〈城市房屋白蚁防治管理规定〉的决定》^[8-9]。上述 3 个文件均把白蚁预防的保证期限确定为 15 年。关于新建房屋白蚁预防的保证期问题,国内学者也有相关的研究^[10],认为 15 年的保证

(下转第 11711 页)

数 $< 10^6$ cfu/g)。对产品进行菌相鉴定时发现了球菌 (62%)、芽孢杆菌 (26%) 和少量霉菌 (12%)。在贮藏期终点, 样品菌斑多出现在虾体肠道附近, 菌相鉴定发现, 样品肠道环境与白对虾本身肠道内微生物环境有相似之处^[12-14]。据分析, 可能是因为未去白对虾的肠腺引起微生物大量增殖, 导致货架期缩短。

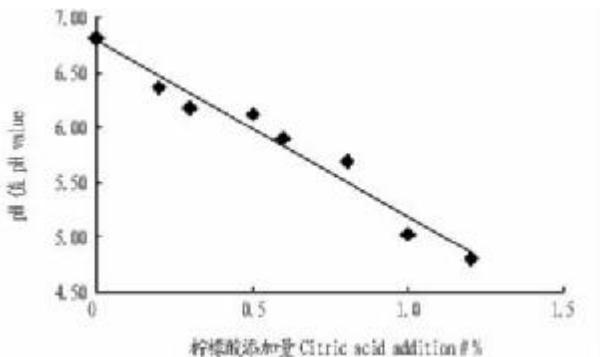


图 5 柠檬酸添加量与样品 pH 值的关系

Fig. 5 Relationship between citric acid addition and pH value

表 2 不同水分活度和 pH 值产品的感官品质和货架期

Table 2 Different water activity, pH value products, sensory evaluation and shelf life

pH 值 pH value	水分活度 Water activity	感官品质 Sensory quality				总得分 Total score
		质地 Quality	外观 Appearance	口味 Taste	颜色 Color	
6.8	0.96	4	4	8	5	5.3
	0.94	6	6	8	7	6.8
	0.92	10	8	8	9	8.8
6.4	0.96	4	4	7	5	5.0
	0.94	6	6	7	7	6.5
	0.92	10	8	7	9	8.5
5.8	0.96	4	4	5	5	4.5
	0.94	6	6	5	7	6.0
	0.92	10	8	5	9	8.5

由表 2 可知, 水分活度较高的样品 (A_w 在 0.96 ~ 0.94 左右) 口感较好, 可能与 A_w 降低引起结合水部分脱出, 样品硬度变大, 结构变硬有关^[15]。

(上接第 11704 页)

期限太长, 不大科学合理。根据 Su, Gold 的研究^[11-12], 毒死蜱和联苯菊酯对散白蚁 *R. flavipes* 穿透 5 cm 毒土的最低阈值分别为 8 和 1 mg/kg, 从此次试验 2 种药剂的降解方程来计算, 联苯菊酯的有效期为 911 d, 而毒死蜱的有效期仅为 478 d, 持效期远远达不到 15 年的保证期限。而在我国已开展新建房屋白蚁预防处理的城市, 用有机磷类药剂处理的建筑物在保证期内出现了白蚁危害情况。这至少从某种程度上说明了目前新建房屋白蚁预防处理的用药和技术水平还达不到 15 年的保证期限。就白蚁预防药剂的持效期问题, 国内白蚁行业的研究人员曾通过研究提出增加施药量能有效提高药剂的持效期^[13]。笔者希望国家建设部和中国白蚁防治研究的专家学者能重视并认真研究该问题。

参考文献

- [1] 刘乾开. 新编农药使用手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993: 84-86.
- [2] 刘长今. 世界农药信息手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2000: 12-14.
- [3] RACKE K D, FONTAINE D D, YODER R N, et al. Chlorpyrifos degrada-

3 结论

该试验通过研究高水分烤虾的贮藏性, 发现通过控制 A_w 和 pH 值等栅栏因子, 可在延长产品货架期的同时保证产品的品质, A_w 为 0.92、pH 值为 5.8 的样品在 30 °C 条件下贮藏 60 d 仍可保持良好的微生物指标, 同时也保留了产品原有的风味。该研究确定了产品水分活度与其水分含量之间的关系, 得出了高水分烤虾的干燥曲线。柠檬酸添加量决定了产品 pH 值的变化, 是产品的栅栏因子之一, 如何在保证产品品质的同时, 保留其良好的口感, 是今后的研究重点。

参考文献

- [1] 陈晓汉, 陈琴, 谢达祥. 南美白对虾含肉率及肌肉营养价值的评定 [J]. 水产科技情报, 2001, 28 (4): 165-167.
- [2] KORKEALA H J, PAKKALA P K. Microbiological changes in smoked and charred Baltic herrings during storage [J]. Journal of Food Protection, 1988, 51 (3): 197-200.
- [3] 古应龙, 杨宪时. 南美白对虾温和加工即食制品栅栏因子的优化设置 [J]. 食品科技, 2006 (6): 68-71.
- [4] 大连轻工业学院等八大院校. 食品分析 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994.
- [5] 东秀珠, 蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [6] 李可, 郑天凌, 孙田蕴, 等. 南美白对虾肠道微生物群落的分子分析 [J]. 微生物学报, 2007 (4): 649-653.
- [7] 杨锡洪, 解万翠, 王维民, 等. 壳聚糖延长高水分含量番薯果脯保质期的研究 [J]. 食品与机械, 2008 (6): 23-24.
- [8] 沈忱. 添加脱脂小麦胚水解物延长肉类制品的货架寿命 [J]. 食品与机械, 2008, 24 (1): 60-62.
- [9] 宛力, 王吉桥, 高峰, 等. 南美白对虾肠道细菌菌群分析 [J]. 水产科学, 2006, 25 (1): 13-15.
- [10] 王祥红, 李会荣, 张晓华, 等. 中国对虾成虾肠道微生物区系 [J]. 青岛海洋大学学报, 2001, 30 (3): 493-498.
- [11] LEISENER L. Further developments in the utilization of hurdle technology for food preservation [J]. Journal of Food Engineering, 1994, 22: 421-432.
- [12] 汪之和. 水产加工与利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [13] 杨宪时, 许钟. 高水分扇贝调味干制品保质栅栏的模式及其强度 [J]. 水产学报, 2000, 22 (1): 67-71.
- [14] 龚丽, 苏建, 陈人人, 等. 半干罗非鱼片加工工艺研究 [J]. 干燥技术与设备, 2006, 4 (1): 42-44.
- [15] JOSE M A, AMPARO C, PEDRO F. Food dehydration and product structure [J]. Trends in Food Science & Technology, 2003 (4): 432-437.
- [16] 岳永德, 王如意, 汤锋, 等. 毒死蜱在土壤中的光催化降解 [J]. 安徽农业大学学报, 2002, 29 (1): 1-3.
- [17] 吴慧明, 朱国念. 毒死蜱在灭菌和未灭菌土壤中的降解研究 [J]. 农药学报, 2003 (4): 65-69.
- [18] 建设部局发文. 关于转发浙江省建设厅、建设银行《关于认真做好新建房屋白蚁预防工作的通知》及《补充通知》的通知. 城防综字 (87) 第 28 号 [R]. 1987.
- [19] 建设部文件. 关于认真做好新建房屋白蚁预防工作的通知. 建房 [1993] 166 号 [R]. 1993.
- [20] 中华人民共和国建设部令. 第 72 号 [R]. 1999.
- [21] 中华人民共和国建设部令. 第 130 号 [R]. 2004.
- [22] 谭速进. 新建房屋白蚁预防处理保证期限的探讨 [J]. 中华卫生杀虫药械, 2004, 10 (1): 49-51.
- [23] SU N Y, SCHEFFRAHN R H. Comparison of eleven soil termiticides against the Formosan subterranean termite (Isoptera: Rhinotermitidae) [J]. J Econ Entomol, 1990, 83 (5): 1918-1923.
- [24] GOLD R E, HOWELL JR H N, PAWSON B M, et al. Persistence and Bioavailability of termiticides to subterranean termites (Isoptera: Rhinotermitidae) from five soil types and locations in Texas [J]. Sociobiology, 1996, 28: 337-363.
- [25] 林雁, 黄晓光, 张锡良. 毒死蜱、联苯菊酯在模拟房屋白蚁预防施工的野外试验地的残留动态研究 [J]. 农药学报, 2006, 2 (2): 143-146.