

新型杀虫剂锐劲特农药对甲壳类水生生物影响研究

单正军¹,王连生¹,蔡道基²,龚瑞忠²,朱忠林²,俞飞²

(¹ 南京大学环境学院,南京 210093; ² 国家环境保护总局南京环境科学研究所,南京 210042)

摘要:通过建立稻田-鱼塘模拟生态系统,研究锐劲特农药(Fipronil)在稻田-鱼塘模拟生态系统中的迁移、转化规律,及其对蟹、虾等水生生物的影响。结果表明,农药锐劲特悬浮剂施入稻田初期,50.7%被水稻植株沾附,38.5%进入稻田水,稻田水中的锐劲特最高浓度达0.032 mg/L。施药24 h后,将部分稻田水排入邻近鱼塘,水塘水体中锐劲特最高浓度达0.0035 mg/L。锐劲特在水体中极难降解,它在鱼塘水体中的降解半衰期达77.2d。试验同时表明,蟹、虾对锐劲特极为敏感,对罗氏沼虾、青虾、螃蟹的96h LC₅₀仅为0.0010、0.0043和0.0086 mg/L。在模拟生态系统中,施用锐劲特对邻近鱼塘内的蟹、虾有一定的危害。因此锐劲特在我国稻田地区施用时应注意其对周围蟹、虾养殖的安全。

关键词:模拟生态系统;锐劲特农药;水生生物影响

Impacts of Fipronil on Aquatic Organisms in Paddy-fish Pond Ecosystem

SHAN Zheng-jun¹, WANG Lian-sheng¹, CAI Dao-ji², GONG Rui-zhong², ZHU Zhong-lin², YU Fei²

(¹ Department of Environment sciences, Nanjing University, Nanjing 210093;

² Nanjing Institute of Environmental Sciences, SEPA, Nanjing 210042)

Abstract: A paddy field and fishpond simulation ecosystem was established to study the Fipronil pesticide environment behavior and its effects on crab and shrimp in the ecosystem. The results showed that 50.7% of Fipronil was adhered by rice plant and 38.5% was dropped into paddy water after the pesticide used, the highest concentration of Fipronil in paddy water was 0.032 mg/L. 24 h later a part of paddy water was overflowed into the treated fishpond, the highest concentration of Fipronil in adjacent fish-pond water reached 0.0035 mg/L. Fipronil was difficult degraded in the pond water, the half-life was 77.2d in the water. Fipronil is very sensitive to crab and shrimp, 96h LC₅₀ of Fipronil to *Macrobrachium rosenbergii*, *Macrobrachium nipponensis*, *Erinaceus sinensis* was 0.0010, 0.0043 and 0.0086 mg/L respectively. The crab and shrimp were damaged by Fipronil in the simulation ecosystem. It is suggested that we must pay attention to the safety of Fipronil if it is used in some areas of paddy rearing crab and shrimp.

Key Words: Simulated ecosystem; Fipronil; Aquatic organisms

锐劲特(Fipronil)是法国安万特公司开发的苯基吡啶类新型的杀虫剂,是一种具有胃毒作用、触杀作用和一定内吸作用的高效广谱性农药,主要用于水稻、蔬菜、果树等作物的害虫防治。该药使用量低,每公顷有效用量不到45g,具有高效、低毒、杀虫谱广等优点,是我国取代高毒有机磷农药的主要品

种之一。然而,锐劲特对许多水生生物具有高毒,但农药对环境生物的实际危害影响,除与其毒性相关外,还与其在环境中的暴露浓度有关^[1]。本文建立稻田-鱼塘模拟生态系统^[2,3],研究锐劲特在稻田施用,在环境中的行为归趋及其对甲壳类水生生物蟹、虾的毒性及其危害影响,为研究锐劲特农药使

收稿日期:2001-09-02

基金项目:法国安万特作物科学中国部资助项目

作者简介:单正军(1963-),男,江苏阜宁人,副研究员,在职博士研究生,主要从事农药生态环境研究;Tel:025-7474630;E-mail:szj@nies.org

用的安全性和科学合理使用提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试药品锐劲特5%悬浮剂,母体及代谢物标准品均由法国安万特公司提供。

1.1.2 供试生物 罗氏沼虾 (*Macrobrachium rosenbergii*)、青虾 (*Macrobrachium nipponensis*)、螃蟹 (*Eriocheir sinensis*) 由江苏泰兴水产养殖场提供。

1.2 试验方法

1.2.1 生态模拟系统的建立^[4,5] 生态模拟试验中的稻田与水塘按一定比例用水泥材料建成(图1),其中稻田面积为10m²(4m×2.5m),深25cm,内装土15cm,稻田内每隔50cm交错埋设玻璃隔板,以使田水排放时,水流在玻璃隔板间迂回流动,在稻田的一侧建有两个水塘(长2.5m×宽1m×深1.2m),每个塘的底部都投放一定数量的底泥,塘内养有水草,其一为处理塘,另一为对照塘。试验前在稻田内先按正常的种植方式种植水稻。在两个塘内各放置两个网箱,将虾、蟹分别养在两个网箱内,以避免两种不同生物之间相互残杀。

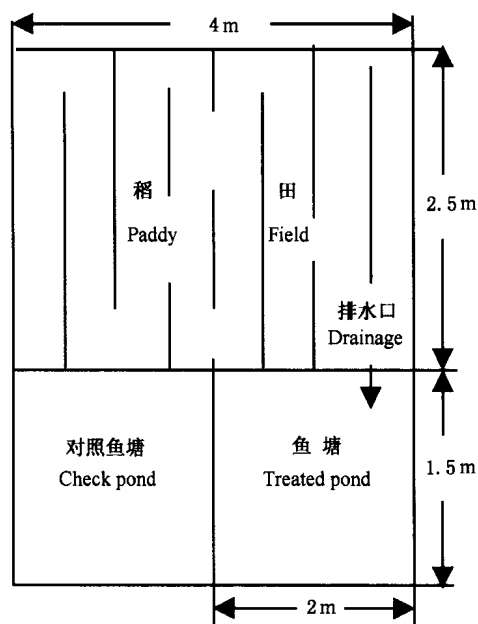


图1 稻田-鱼塘模拟生态系统示意图

Fig.1 Paddy and fish pond simulation system

1.2.2 锐劲特农药在环境中的归趋 待塘内的供试生物处于稳定状态时,于2000年6月12日按田间正常施药时期,在模拟生态系统中的稻田内,按锐劲特5%悬浮剂45g(a.i.)/ha的田间推荐用药量,

均匀喷施。此后定期采集田水、田土、鱼塘水,测定各环境介质中锐劲特的含量。施药当天,多点采集5穴水稻地上部分植株,称重,根据水稻株、行距,计算施药时水稻地上部分的生物量。

锐劲特在稻田土壤动态试验方法:将40g磨碎过1mm筛孔的土壤,平铺于直径9cm的培养皿中,在喷药前将21个装好土的培养皿放在稻田中,施药后按规定时间,采集培养皿,每次采集3个,测定其土壤中锐劲特含量。

锐劲特在稻田水动态试验方法:为了防止稻田水向鱼塘排水对测定的影响,在稻田内放置1个50cm×40cm×23cm的玻璃缸,埋在试验区内,除不向鱼塘排水外,其它与试验水稻田管理完全相同,定期取水测定。

锐劲特在鱼塘水动态试验方法:喷药24h后将田水排入处理鱼塘,排水量相当于塘水总容量的1/5,从田水排入起,定期取鱼塘水测定。

1.2.3 残留分析测定方法^[6] 水样:200ml水样,用40ml乙醚萃取两次,合并两次萃取液,经浓缩、净化后测定;土样:称50g,用100ml70:30的丙酮-水溶液浸泡过夜,振荡提取,离心,过滤。提取液经净化、浓缩后用日本岛津GC-14B气相色谱仪,HP5弹性石英毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm),用程序升温法测定锐劲特及其代谢产物的残留量,本方法仪器对锐劲特的最低检出量为 1.0×10^{-13} ,水样最低检出浓度为0.0001mg/L,土壤最低检出浓度为0.005mg/kg;回收率水样为93.5%~105.5%,土样为85.2%~94.0%。

1.2.4 锐劲特在生态模拟系统中对水生生物的影响 在模拟生态系统的处理和对照鱼塘,分别放养80只罗氏沼虾、50只青虾、80只螃蟹(其平均体重罗氏沼虾1.0g、青虾2.3g、螃蟹1.0g),于施药后24h,将稻田水全部排入鱼塘中,以模拟在暴雨条件下稻田水外溢对水生生物的影响。

1.2.5 锐劲特对水生生物的毒性测定 半静态法毒性测定锐劲特对罗氏沼虾、青虾、螃蟹的毒性。试验用水为经存放曝气24h以上的自来水,pH7.1。试验温度(20±1)℃。试验容器为25L的玻璃缸,每缸放20L试液和10只供试生物(供试时,各生物的平均体重罗氏沼虾1.0g、青虾2.3g、螃蟹1.0g),接上充气装置,48h更换一次药液。先做预试确定试药浓度后进行正式试验。分别于施药后24h、48h、72h和96h时观察记录供试罗氏沼虾、青虾、螃蟹的死亡数,用寇氏法计算LC₅₀值和95%可信限。

2 结果与分析

2.1 锐劲特在稻田生态系统中的移动与归趋

2.1.1 锐劲特在田-塘生态系统中的初始分布

锐劲特农药喷施2h后,分别采集水稻植株、稻田水及水稻土壤,测定各介质锐劲特含量。试验结果表明,锐劲特在水稻植株的初始浓度为2.4 mg/kg,按当时水稻地上部分的生物量,锐劲特施用于水稻上沾附量为22.81 g(a.i.)/ha,占施药量的50.7%;稻田水锐劲特初始浓度为31.5 μg/L,稻田水中锐劲特量为17.32 g(a.i.)/ha,占施药量的38.5%;此时土壤中锐劲特浓度较低,土壤锐劲特含量仅占其施用量的4.0%。由此表明,锐劲特施用后沉积在水稻植株及落入稻田水是其归趋。

2.1.2 锐劲特在稻田-鱼塘生态系统中的动态变化 试验结果表明,锐劲特施用后,土壤锐劲特含量初期逐渐增加,稻田土壤中锐劲特的初始沉积量为1.61 g(a.i.)/ha,1d后土壤中的锐劲特含量最大,达4.61 g(a.i.)/ha,并逐渐产生代谢产物 MB-046136、MB-045950 和 MB-046513^[7]。锐劲特在稻田土壤中的消解速率较慢,其母体在土壤中的消解半衰期为15.1d,以锐劲特母体及其代谢产物总量计,它在土壤中的消解半衰期为21.7d(图2)。

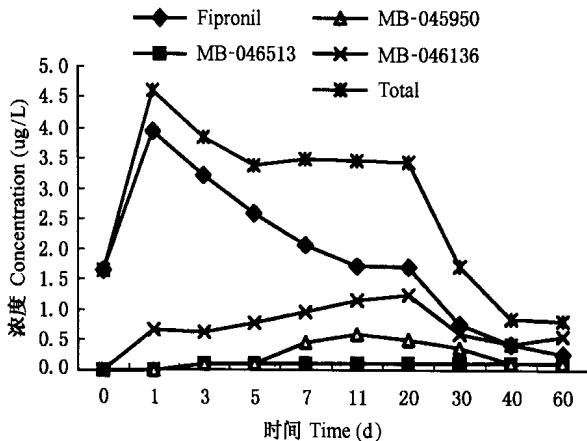


图2 锐劲特在稻田中的消解动态
Fig.2 Degradation of fipronil in paddy soil

结果表明,施药后稻田水中锐劲特最初残留量为0.032 mg/L,此后在水体中逐渐降解,15d后降至0.0042 mg/L,消解速率较快,其消解半衰期为4.8d。锐劲特在稻田水中至11d时出现少量的代谢产物 MB-046136,其它两种代谢产物的含量极微(图3)。

结果表明,锐劲特在鱼塘中的起始浓度为0.0035

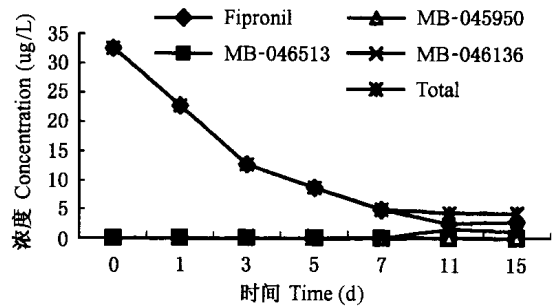


图3 锐劲特在稻田水中的消解动态
Fig.3 Degradation of fipronil in paddy field water

mg/L,在塘水中相当稳定,至30d时其残留量还有0.0026 mg/L,母体消解半衰期为39.8d。在塘水中仅检出微量的代谢产物 MB-046136,其它代谢产物均无检出,锐劲特在塘水中的残留时间较田水中长,以锐劲特总量计它在水体中消解半衰期达77.2d(图4)。

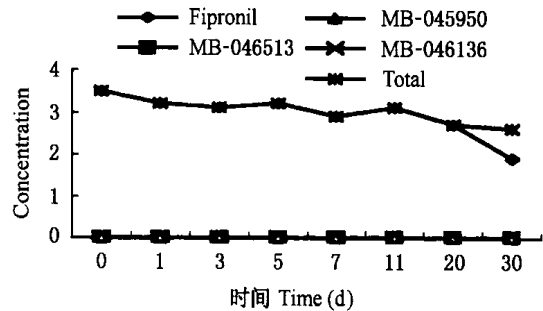


图4 锐劲特在鱼塘水中的消解动态
Fig.4 Degradation of fipronil in fishpond water

2.2 锐劲特对水生生物的影响

2.2.1 锐劲特在稻田-鱼塘生态系统对虾、蟹的危害影响

稻田施药24h后,将部分稻田水排入鱼塘,排水量相当于塘水容量的1/5,观察对养殖在塘中的虾、蟹的危害影响。试验结果表明,在生态模拟试验中,稻田排水后处理塘中的螃蟹很快出现毒性反应,纷纷从网箱底部爬向网箱的四壁,八足支起体形呈穹形状,并伴有痉挛现象,网箱中的罗氏沼虾和青虾中毒后到处乱窜,1~2d后大批死亡。田水排入塘内后的第3天,处理塘中的罗氏沼虾全部死亡,对照塘中只死亡13.8%;第7天处理塘中的青虾全部死亡,对照塘只死亡34.0%;第10天处理塘中的螃蟹全部死亡,对照塘中死亡50.0%(表1)。

2.2.2 锐劲特对虾、蟹的毒性测定 试验结果表明,锐劲特对3种供试生物的毒性都很高,其中以对罗氏沼虾的毒性最高,其半致死浓度 LC₅₀(96h)为0.001 mg/L,依次是青虾0.0043 mg/L,螃蟹

0.0085 mg/L,锐劲特对罗氏沼虾的毒性比螃蟹高8倍以上。锐劲特对3种供试生物的毒性效应,随暴露时间的延长而增高,持续时间较长,主要死亡时间

发生在药物处理后的第3~4天,96h的死亡量比24h的死亡量大6倍以上(表2)。

表1 稻田模拟生态系统中锐劲特对蟹、虾的危害影响(死亡率)

Table 1 Effect of fipronil on tested organisms in simulated ricefield ecosystem (Mortality, %)

时间 Time (d)	处理塘 (Treated pond)			对照塘 (Check pond)		
	螃蟹 (<i>Eriocheir sinensis</i>)	青虾 (<i>Macrobrachium nipponensis</i>)	沼虾 (<i>Macrobrachium rosenbergii</i>)	螃蟹 (<i>Eriocheir sinensis</i>)	青虾 (<i>Macrobrachium nipponensis</i>)	沼虾 (<i>Macrobrachium rosenbergii</i>)
1	3.8	38.0	60.0	6.3	14.0	1.3
2	10.0	72.0	97.5	8.8	22.0	11.3
3	21.3	80.0	100	11.3	26.0	13.8
4	27.5	80.0		17.5	26.0	
5	33.8	96.0		20.0	28.0	
6	35.0	96.0		22.5	34.0	
7	42.5	100		27.5	34.0	
8	75.0			33.8		
9	92.5			42.5		
10	100			50.0		

表2 锐劲特对虾、蟹的急性毒性

Table 2 Acute toxicity of fipronil on shrimp and crab (mg/L)

生物 (Tested organisms)	24h	48h	72h	96h
罗氏沼虾 (<i>Macrobrachium rosenbergii</i>)	0.0064	0.0022	0.0016	0.0010
青虾 (<i>Macrobrachium nipponensis</i>)	>0.026	0.012	0.007	0.0043
螃蟹 (<i>Eriocheir sinensis</i>)	>0.057	0.023	0.012	0.0085

3 结论

3.1 本研究建立稻田-鱼塘模拟生态系统,一方面研究锐劲特施用后在各环境介质中的初始分布,同时研究它在各介质中的消解规律。结果表明,5%锐劲特悬浮剂在稻田施用,50.7%被水稻植株沾附,有38.5%落入稻田水。锐劲特在环境中降解较慢,它在稻田水和稻田土壤中的消解半衰期为5.0d和21.7d,在鱼塘中的消解半衰期达77.2d。由于锐劲特在水体中难以降解,一旦进入邻近鱼塘,将会产生较持久性影响。

3.2 试验表明,锐劲特对水生生物极为敏感,它对罗氏沼虾、青虾、螃蟹的96h LC₅₀分别为0.001、0.0043和0.0086 mg/L,以罗氏沼虾的敏感性最强。由于锐劲特对虾、蟹极为敏感,稻田水中极微量的锐劲特农药流入水体也会对虾、蟹造成严重危害。

3.3 锐劲特作为我国替代有机磷农药的主要品种,将在稻田广泛施用。但我国水产养殖近年来迅猛发展,南方水产养殖常与稻田紧密相邻,稻田-鱼塘水相互交错使用,一旦锐劲特在我国稻田大量推广使用,将对稻田邻近虾、蟹养殖具有极大的风险性。因此在水产养殖的地区,严格控制锐劲特农药的施用。

References

- [1] Cai D J, et al. Safety evaluation of delta methrin on aquatic organisms in a rice field, *Research of Environmental Sciences*, 1997, 10(3):30-50. (in Chinese)
蔡道基,等.稻田使用溴氰菊酯农药对水生生物的安全评价.环境科学研究,1997,10(3):30-50.
- [2] Lay J P A, et al. In Situ Mesocosms for Ecotoxicological Long-term Studies. *Chemosphere*. 1993,26(6):1137-1150.
- [3] Li S N, et al. Experimental ponds and enclosures (mesocosms) for pesticide ecotoxicological studies. 1999,7(1):94-97. (in Chinese)
李少南.利用实验塘及原位生物群落开展农药生态毒理学研究.环境科学进展,1999,7(1):94-97.
- [4] Gong R Z, et al. Safety evaluation of goal in rice field by a simulation ecosystem, 1995,11(3):23-25. (in Chinese)
龚瑞忠,等.运用模拟生态系统评价果尔在稻田使用的安全性.农村生态环境,1995,11(3):23-25.
- [5] Hua X M, et al. Study on the residues and degradation of oxyfluorein in a simulation rice field and pond ecosystem, *Research of environmental sciences*, 1997,10(4):42-46. (in Chinese)
华小梅,等.乙氧氟草醚在模拟稻田-鱼塘生态系统中残留动态的研究.环境科学研究,1997,10(4):42-46.
- [6] Zhou P, et al. Residue Dynamics of in rice and field, *Agro-environmental Protection*, 2001,20(5):360-362. (in Chinese)
周培,等.新型杀虫剂锐劲特在水稻上的残留动态研究.农业环境保护,2001,20(5):360-362.
- [7] Lu Y T, et al. Study on the residue dynamics of fipronil in vegetable field ecosystem. 2001,23(5):219-221. (in Chinese)
陆贻通,等.锐劲特在菜地生态系统中的残留动态研究.环境污染与防治,2001,23(5):219-221.