

氟乐灵在养殖水体环境中消解动态的模拟研究

季 丽¹, 张骞月¹, 晏 涛¹, 吴 伟^{1,2*}

(1.南京农业大学无锡渔业学院, 江苏 无锡 214081; 2.中国水产科学研究院淡水渔业研究中心, 中国水产科学研究院内陆渔业生态环境与资源重点开放实验室, 江苏 无锡 214081)

摘 要: 氟乐灵因具有控制池塘青苔、防治虾蟹类疾病等特点而在虾蟹类水产养殖上广泛应用, 为研究其在养殖水体环境中的残留和消解动态, 在参考其他方法的基础上建立了分析养殖水体中氟乐灵的气相色谱法。该方法的检出限为 $0.000\ 105\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定下限为 $0.000\ 42\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 按 $0.025\sim 2.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 添加标样的加标回收率在 $82.88\%\sim 108.19\%$, 可较为准确地分析氟乐灵在养殖水体环境中的动态变化。研究显示, 氟乐灵在养殖水体中具有一定的残留效应, 消解半衰期在 35 d 之内, 养殖水体中氟乐灵的消解受氟乐灵初始浓度、水温、光照时间、pH 值等因素的影响。因子分析可见, 氟乐灵的初始浓度、水温和光照时间是影响其消解的主要因素, 在初始浓度为 $0.05\sim 0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $30\ ^\circ\text{C}$ 的水温和一定的光照 ($>12\ \text{h}\cdot\text{d}^{-1}$, $2500\ \text{lx}$) 可促进氟乐灵的消解。为保证水产品的质量安全, 防范可能产生的风险隐患, 水产养殖中氟乐灵的使用浓度以 $0.05\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜, 使用后安排 $1050\ ^\circ\text{C}\cdot\text{d}$ 的休药期。

关键词: 氟乐灵; 水产养殖; 水体; 环境; 消解动态; 模拟

中图分类号: X174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)01-0182-08 doi:10.11654/jaes.2015.01.026

Simulation Study on Dynamics of Trifluralin Degradation in Aquaculture Water

JI Li¹, ZHANG Qian-yue¹, YAN Tao¹, WU Wei^{1,2*}

(1. Wuxi Fisheries College, Nanjing Agricultural University, Wuxi 214081, China; 2. Freshwater Fisheries Research Center, Key Laboratory of Inland Fishery Eco-environment and Resource, Chinese Academy of Fishery Sciences, Wuxi 214081, China)

Abstract: Trifluralin is widely used to control pond moss, and prevent and cure shrimp diseases in shrimp aquaculture industry. It is critical to understand its residual and degradation in aquaculture environment. Here a method based on existing methods was established to test the concentrations of trifluralin in aquaculture water using gas chromatography. Its detection limit was $0.000\ 105\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and low limit $0.000\ 42\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, with the recovery rate of $82.88\%\sim 108.19\%$ at $0.025\sim 2.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of standard addition. This method could be used to accurately monitor dynamics of trifluralin in aquaculture. The half-life of trifluralin was within 35 days in aquaculture water. Initial concentration, water temperature and illumination time were important factors affecting trifluralin degradation, while pH had no significant effect on the degradation. Higher temperature ($30\ ^\circ\text{C}$) and longer exposure time ($>12\ \text{h}\cdot\text{d}^{-1}$, $2500\ \text{lx}$) could accelerate the degradation of trifluralin at the concentrations of $0.05\sim 0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Trifluralin at $0.05\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ was a safe concentration for the quality and safety of aquatic products. The withdrawal time for trifluralin was $1050\ ^\circ\text{C}\cdot\text{d}$.

Keywords: trifluralin; aquaculture; water body; environment; degradation dynamic; simulation

氟乐灵(Trifluralin)又名氟乐宁、氟特力、茄科宁, 化学名称为 2,6-二硝基-N,N-二丙基-4-三氟甲基苯胺, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$, 结构式如图 1 所示^[1]。氟乐灵是一种广泛应用的选择性芽前二硝基苯胺类除草

剂, 除对一年生禾本科杂草有特效外, 还可防除一年生阔叶杂草及宿根高粱等多年生根茎杂草^[2], 具有杀草谱广、除草效果稳定等特点, 年用量 5000 t 以上, 在土壤中的半衰期为 2~3 个月^[3]。氟乐灵的大量应用减少了农作物的损失, 但也不可避免地带来负面影响。据报道, 氟乐灵施用于农田后, 随地表径流进入地表水, 可在水中残留^[4], 具有蓄积性和迁移性^[5], 对鱼类有急性毒性, 被列为水污染物质之一^[6-7], 可威胁地表水生态环境。值得注意的是, 氟乐灵制剂能引起家鼠

收稿日期: 2014-07-08

基金项目: 国家水产品质量安全风险项目(GJFP2014009)

作者简介: 季 丽(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为渔业环境保护。E-mail: 1040486245@qq.com

* 通信作者: 吴 伟 E-mail: wuw@ffrc.cn

精细胞染色体的突变,也可能会对大鼠肝、肾微粒体酶产生影响^[8],美国环境保护署将其列为C类人类可能性致癌物和疑似内分泌干扰物^[9-10],存在影响人类健康的隐患。

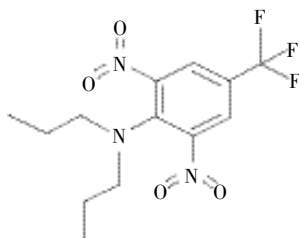


图1 氟乐灵的结构式

Figure 1 Structural formula of Trifluralin

氟乐灵虽对鱼类具高毒,但对虾蟹类的毒性较低^[11],因可控制虾蟹类体表的寄生虫和养殖池塘中的青苔而正在我国虾蟹类水产养殖上广泛应用。因其可在水体环境及水产品体内残留而成为当前影响水产品质量安全和人类健康的潜在风险隐患,日益受到国内外的关注。2010年日本多次检出我国出口的鳗鱼、梭子蟹等水产品中氟乐灵超标^[12]。目前关于氟乐灵的研究几乎集中在探究其在土壤中的残留^[13-15]、动态变化过程^[16-17]以及在农产品中的残留检测方法上^[18],没有涉及氟乐灵在养殖水体环境中残留和消解的动态变化,对其毒理学的评价也有待深入。本文试图了解其在水环境中的消解动态变化及影响因素,最大限度地降低其在养殖水体中的残留,为规范使用渔用药物和保证水产品质量安全提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 仪器

试验器材为 Agilent 7890 A 气相色谱仪(配 μ -ECD 检测器),色谱柱为 HP-5MS 石英毛细柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μ m),高纯氮气,METTLER AL 204 电子分析天平,精密 pH 计,ZHJH-1214 双面气流式无菌工作台,TOMY Autoclave SS-325 型全自动高压灭菌器,SANYO MIR-153 型高低温恒温培养箱,全自动控温型养殖系统(内含 100 cm $\times$ 60 cm $\times$ 50 cm 玻璃水族箱 60 个),500 mL 分液漏斗等。

1.1.2 试剂

98.4%的氟乐灵标准品由国家标准物质中心提供;48%氟乐灵乳油由镇江建苏农药化工有限公司提供;盐酸、氢氧化钠为分析纯(A.R),二氯甲烷为色谱

纯(GC),均为国药集团化学试剂公司产品。

1.2 试验方法

1.2.1 养殖水体中氟乐灵分析方法的建立

养殖水体中氟乐灵的测定采用气相色谱法,其中色谱条件的选择参考文献[18]的方法加以修正和改进。将 98.4%的氟乐灵标准品用色谱纯的二氯甲烷配成浓度为 0、0.01、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、2.50 mg $\cdot$ L⁻¹ 的标准溶液,每个浓度用气相色谱测定 3 次,以氟乐灵浓度为横坐标,峰面积的平均值为纵坐标,绘制标准工作曲线,并计算回归方程。参照文献[19]的方法分析检出限和测定下限。

在全自动养殖系统的每个水族箱中均放入取自养殖池塘的养殖水 200 L(水质高锰酸盐指数为 7.75 mg $\cdot$ L⁻¹,TN 为 1.12 mg $\cdot$ L⁻¹、TP 为 0.08 mg $\cdot$ L⁻¹、NH₄⁺-N 0.52 mg $\cdot$ L⁻¹、NO₃⁻-N 0.12 mg $\cdot$ L⁻¹、NO₂⁻-N 0.10 mg $\cdot$ L⁻¹,下同),水温控制在 22 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C,水质 pH 值为 7.0,根据养殖生产中的实际使用浓度及其 10 倍浓度加入 48%的氟乐灵乳油,混合均匀,使水体中氟乐灵的最终浓度分别为 0.05、0.50 mg $\cdot$ L⁻¹。取水样 100 mL 于 500 mL 分液漏斗中,加入色谱纯二氯甲烷 10 mL,振荡萃取 5 min,取有机溶剂层,浓缩至 1 mL,采用气相色谱分析,同时进行加标回收,研究养殖水体中氟乐灵分析方法的精密度和准确度。

1.2.2 不同 pH 值养殖水体中氟乐灵动态变化的模拟

为了解水体 pH 值对氟乐灵消解动态的影响,在实验室全自动养殖系统水族箱中进行了模拟试验(下同)。在各水族箱中放入基础条件一致的养殖水 200 L(不投放养殖生物,不充氧。下同),水温控制在 22 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C,光照强度 2500 lx,光暗比 12 h:12 h,水质 pH 分别设置为 6.5、7.0 和 8.5,按最终浓度 0.05、0.50 mg $\cdot$ L⁻¹ 分别加入 48%的氟乐灵乳油,混合均匀,在试验后 0、10、20、30 d 分析水体中氟乐灵的含量,了解不同 pH 条件下养殖水体中氟乐灵的动态变化。每个浓度下每个因子的试验均设 3 个平行,水样中氟乐灵的提取方法同 1.2.1(下同)。

1.2.3 不同水温养殖水体中氟乐灵动态变化的模拟

在各水族箱中放入基础条件一致的养殖水 200 L,水质 pH 值控制在 7.0,光暗比 12 h:12 h,光照强度 2500 lx,水温分别设置为(15 $\pm$ 1)、(22 $\pm$ 1)、(30 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C,按最终浓度 0.05、0.50 mg $\cdot$ L⁻¹ 分别加入 48%的氟乐灵乳油,混合均匀,在试验后的 0、10、20、30 d 分析水体中氟乐灵的含量,了解在不同水温条件下养殖水体中氟乐灵的动态变化。

1.2.4 不同光暗比条件下养殖水体中氟乐灵动态变化的模拟

在各水族箱中放入基础条件一致的养殖水 200 L,水温控制在 $22\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,水质 pH 值控制在 7.0,光暗比分别设置为 4 h:20 h、12 h:12 h 和 20 h:4 h,光照强度 2500 lx,按最终浓度 0.05、0.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别加入 48% 的氟乐灵乳油,混合均匀,在试验后 0、10、20、30 d 分析水体中氟乐灵的含量,了解在不同光暗比条件下养殖水体中氟乐灵动态变化。

1.2.5 封闭型养殖水体中氟乐灵动态变化的模拟

为了解氟乐灵的挥发对氟乐灵在养殖水体中动态变化的影响,在各水族箱中放入基础条件一致的养殖水 200 L,水温控制在 $22\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,水质 pH 值控制在 7.0,光暗比 12 h:12 h,光照强度 2500 lx,按最终浓度 0.05、0.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别加入 48% 的氟乐灵乳油,混合均匀。试验分为 2 组,一组水族箱为敞开,一组为封闭。在试验后 0、10、20、30 d 分析水体中氟乐灵的含量,了解挥发对水体中氟乐灵消解动态的影响。

1.2.6 数据统计与分析

试验数据使用 SPSS 19.0 软件进行差异显著性分析及因子分析^[20], $P<0.05$ 表明差异显著, $P<0.01$ 表明差异极显著。水体中氟乐灵的消解半衰期 $t_{0.5}$ 由如下公式得出: $t_{0.5}=\ln 2/k=0.693\ 1/k$ 。而消解速率常数 k 则通过 $C_t=C_0e^{-kt}$ 求出^[21],其中: C_0 为氟乐灵初始浓度, C_t 为 t 时的氟乐灵浓度, t 为时间。

2 结果与讨论

2.1 养殖水体中氟乐灵分析及验证

养殖水体中氟乐灵的测定采用气相色谱法,具体

条件:色谱柱为 HP-5MS 石英毛细柱 (30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μm);程序升温为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 2.5 min,再以 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min;载气为高纯氮气,流速 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$,不分流进样;进样口温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$;检测器 $\mu\text{-ECD}$,检测器温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;氟乐灵的保留时间在 8.73 min 左右。氟乐灵标准品的气相色谱图见图 2。不同浓度氟乐灵标准溶液气相色谱测定结果见图 3。

由文献[19]的方法得到检出限为 $0.000\ 105\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,测定下限为 $0.000\ 42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

为了验证方法的精密度,分别配制 0.25、1.25、2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 低中高 3 个浓度的标准溶液,各取 $1.0\text{ }\mu\text{L}$ 进样 6 次,分别计算各个浓度测定值的相对标准偏差 (RSD,%),结果显示 0.25、1.25、2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 3 个浓度测定值的 RSD 分别为 5.154 5%、0.988 1%、0.570 3%,均小于 10%,符合要求。

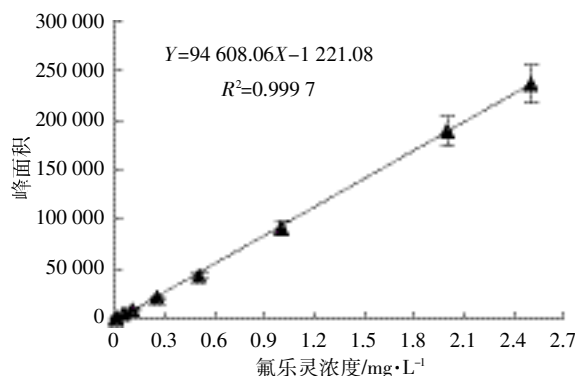


图 3 氟乐灵标准工作曲线

Figure 3 Standard curve of trifluralin

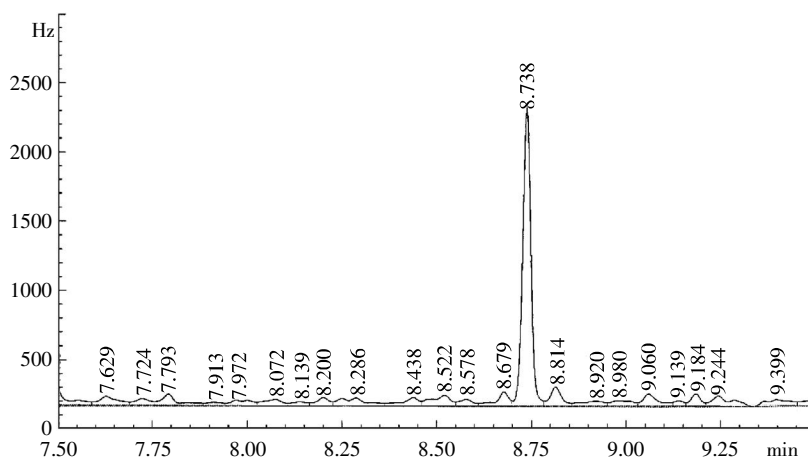


图 2 氟乐灵气相色谱图

Figure 2 Gas chromatogram of trifluralin

为了验证方法的准确度,以 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为本底浓度和加标的参考浓度基点(C),分别配制高(4C)、中(2C)、低(0.5C)3个浓度的加标溶液进行加标实验,各浓度组分别平行测定6次样品本底和样品加标,得到加标回收率在 82.88%~108.19%。

试验结果表明,采用上述条件的气相色谱法可较为准确地分析氟乐灵在养殖水体环境中的动态变化。

2.2 不同 pH 值养殖水体中氟乐灵的动态变化

不同水质 pH 条件下养殖水体中氟乐灵的消解动态变化结果见图 4。

由图 4(a)可见,当初始浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,10 d 后水体中氟乐灵的消解率分别为 28.07%(pH 6.5)、35.35%(pH 7.0)和 34.97%(pH 8.5),pH 为 6.5 的水体中氟乐灵的消解率略低,但三者间无显著性差异($P>0.05$);20 d 时各组的消解率与 10 d 时接近,无显著性变化($P>0.05$);30 d 时各组的消解率分别为 53.59%(pH 6.5)、58.42%(pH 7.0)和 57.58%(pH 8.5),均大于 50%。虽然从数值上看处于弱酸性水质中的氟乐灵消解率要低于中性和偏碱性水质,但其间并无显著差异。根据上述结果,由公式 $t_{0.5}=\ln 2/k$ 可算出:当水质

pH 为 6.5、7、8.5 时,低浓度氟乐灵的半衰期分别为 29.62、26.16、26.36 d,均小于 30 d,无显著差异。其中前 10 d 的消解速度较快,可能与其自身的挥发、光降解有关。据文献可知,氟乐灵具有一定的挥发性^[2];后 20 d 的消解可能是由化学降解和微生物降解来完成的,故速度相对较低。关于氟乐灵在水体中的挥发将在 2.5 中探讨。

由图 4(b)可见,当初始浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,10 d 时水体中氟乐灵的消解率分别为 36.20%(pH 6.5)、48.55%(pH 7.0)和 58.19%(pH 8.5),pH 值由低到高时氟乐灵的消解率显著升高($P<0.05$);20 d 时各组的消解率继续上升,分别达到 53.28%(pH 6.5)、57.82%(pH 7.0)和 66.15%(pH 8.5),与 10 d 时差异显著($P<0.05$),20 d 时的消解率已超 50%;30 d 时各组的消解率分别为 66.46%(pH 6.5)、67.57%(pH 7.0)和 71.46%(pH 8.5),此时虽然从数值上看处于弱酸性水质中的氟乐灵消解率要低于中性和偏碱性水质,但其间已无显著差异。依此结果,不同 pH 下较高浓度氟乐灵的消解半衰期分别为 19.31、19.36、17.46 d,30 d 时各组消解率已超过 65%,与郑麟等^[22]对氟乐灵在土壤中的降解实验结果近似。郑麟等在实验室条件下,采用放射性同位素示踪技术研究了 ^{14}C -氟乐灵在土壤中的迁移和降解,发现在厌氧条件的土壤中,氟乐灵降解较快,30 d 在土壤提取态中有 60.2%~64.2%的降解。由此看出,一定浓度的氟乐灵在土壤和水体介质中的降解或消解时间和效率比较接近。之所以在低浓度时 pH 对氟乐灵消解无影响,而较高浓度时在消解的前期有影响,可能是因 pH 影响氟乐灵在水中的溶解度所致。随着 pH 值的升高,氟乐灵在水中的溶解度降低。当氟乐灵浓度较低时,这种影响几乎不存在,而氟乐灵浓度升高后则显现出来。pH 低,氟乐灵溶解度高,消解率则相对较低。尤其在试验前期,因消解可能主要受挥发等因素影响,故 pH-溶解度的关联对消解率的影响可能更大,但具体机理还有待进一步研究探讨。

2.3 不同水温养殖水体中氟乐灵的动态变化

不同水温条件下养殖水体中氟乐灵的消解动态结果见图 5。

由图 5(a)可见,当初始浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,10 d 时水体中氟乐灵的消解率分别为 15.66%(15℃)、35.55%(22℃)和 50.14%(30℃),差异显著($P<0.05$);20 d 时各组的消解率分别为 27.17%(15℃)、37.63%(22℃)和 63.88%(30℃),差异显著($P<0.05$);30 d 时

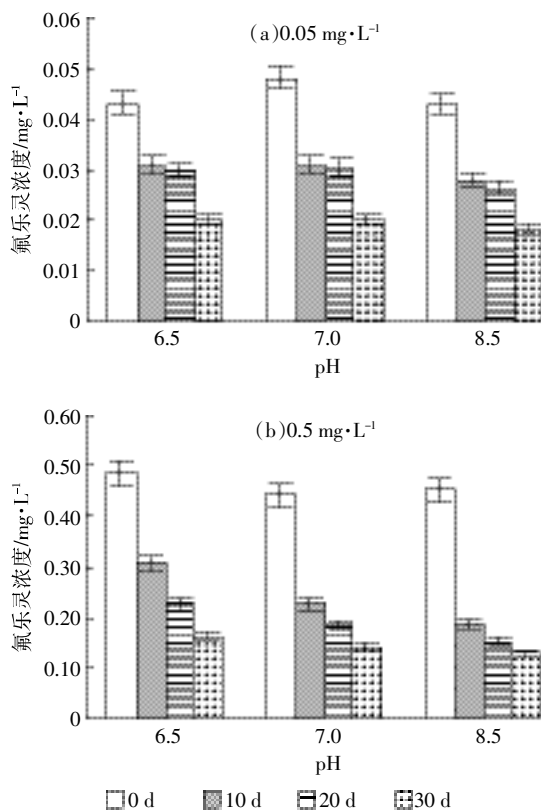


图 4 不同 pH 水体中氟乐灵的动态变化

Figure 4 Dynamics of trifluralin in aquacultural water under different pH

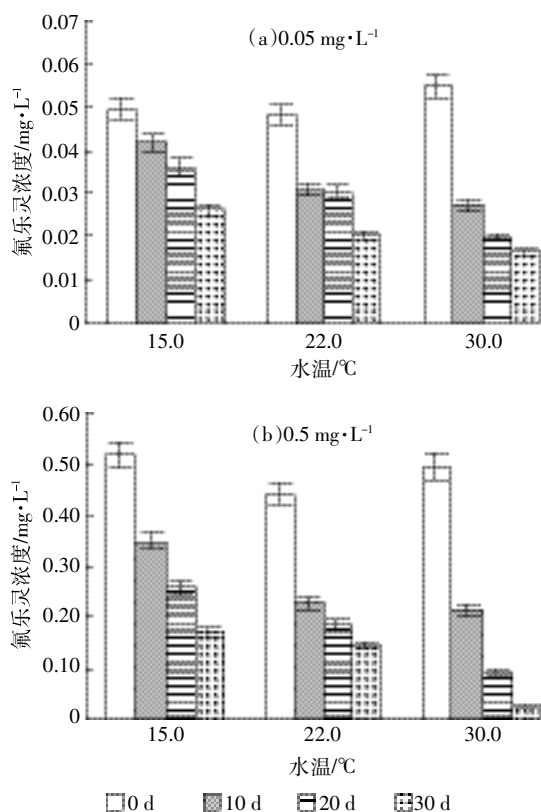


图5 不同水温下水体中氟乐灵的动态变化

Figure 5 Dynamics of trifluralin in aquaculture water under different water temperature

各组的消解率分别为 47.07% (15 °C)、58.42% (22 °C) 和 69.79% (30 °C), 差异显著 ($P < 0.05$)。结果表明, 水温对氟乐灵的消解影响很大。水温 22 °C 以上时, 低浓度氟乐灵的消解半衰期为 26.16 d 和 17.73 d, 均小于 30 d; 15 °C 时则大于 30 d, 为 33.65 d。水温太低, 水体中生物代谢弱, 氟乐灵的挥发速率和生物降解能力弱, 故其在环境中停留的时间较长。

由图 5(b) 可见, 当初始浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 10 d 时水体中氟乐灵的消解率分别为 32.82% (15 °C)、48.53% (22 °C) 和 56.97% (30 °C), 差异显著 ($P < 0.05$); 20 d 时各组的消解率分别为 50.19% (15 °C)、57.82% (22 °C) 和 81.41% (30 °C), 前 2 组间差异不显著 ($P > 0.05$), 但与第 3 组间差异显著 ($P < 0.05$); 30 d 时各组的消解率分别为 66.99% (15 °C)、67.57% (22 °C) 和 94.34% (30 °C), 前 2 组间差异不显著 ($P > 0.05$), 而与第 3 组间差异显著 ($P < 0.05$)。结果表明, 当氟乐灵的浓度较大时, 水温在 15~30 °C 间, 其消解半衰期接近 20 d, 分别为 19.15 d 和 19.36 d。水温达到 30 °C 时, 10 d 即有 50% 以上的消解, 30 d 时消解率高达 94.34%, 消解半衰期为 7.33 d。必须注意的是, 因氟乐

灵的浓度较高, 虽然有 90% 以上消解, 但水体中仍存在 $0.028 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟乐灵, 与图 5(a) 中 60% 左右消解率时的残留水平相近。目前水产养殖中氟乐灵的使用主要集中在 22~30 °C 的温度区间, 用于防治青苔和虾蟹类病害, 使用浓度一般为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 故需了解其在水环境中的存留, 注意用药间隔, 防止药物残留迭加而引发毒性风险。

2.4 不同光暗比条件下养殖水体中氟乐灵的动态变化

不同光暗比条件下养殖水体中氟乐灵的消解动态变化结果见图 6。

由图 6(a) 可见, 当初始浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 10 d 时水体中氟乐灵的消解率分别为 28.72% (4 h:20 h)、35.56% (12 h:12 h) 和 32.98% (20 h:4 h), 光暗比 4 h:20 h 组氟乐灵的消解率略低于其他 2 组, 但差异不显著 ($P > 0.05$); 20 d 时各组的消解率分别为 39.41% (4 h:20 h)、36.59% (12 h:12 h) 和 39.50% (20 h:4 h), 无显著性差异 ($P > 0.05$); 30 d 时各组的消解率分别为 50.52% (4 h:20 h)、58.42% (12 h:12 h) 和 60.08% (20 h:4 h), 均大于 50%, 但低光暗比组 (4 h:20 h) 与高光暗比组 (20 h:4 h) 之间差异显著 ($P < 0.05$)。结果表明, 当每日光照时间在 4 h 以上时, 低浓度氟乐灵的消解半衰期为 24.24~30.81 d, 光照对氟乐灵的消解有一定的影响。

由图 6(b) 可见, 当初始浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 10 d 时水体中氟乐灵的消解率分别为 47.53% (4 h:20 h)、48.53% (12 h:12 h) 和 62.87% (20 h:4 h), 光暗比 20 h:4 h 组氟乐灵的消解率显著高于其他 2 组 ($P < 0.05$); 20 d 时各组的消解率继续升高, 分别达到 59.91% (4 h:20 h)、57.82% (12 h:12 h) 和 77.80% (20 h:4 h), 已超过 50%, 与 10 d 时差异显著 ($P < 0.05$); 30 d 时各组的消解率分别为 66.63% (4 h:20 h)、67.57% (12 h:12 h) 和 92.02% (20 h:4 h), 20 h:4 h 组水体中氟乐灵的消解率显著高于其他 2 组 ($P < 0.05$)。结果表明, 当每日光照时间在 4 h 以上时, 较高浓度的氟乐灵消解半衰期分别为 19.47、19.36、8.56 d, 30 d 时各组的消解率已超过 65%, 光暗比为 20 h:4 h 组甚至超过 90%。研究显示, 光降解是氟乐灵消解的途径之一。岳永德等^[23]在探究氟乐灵与混合农药的光化学相互作用的研究中, 以高压汞灯为光源, 结果发现氟乐灵在玻片表面的光解很快, 光解半衰期为 23.78 min, 1 h 后氟乐灵的浓度就降到了 25% 以下。由此可见氟乐灵在光照下不稳定, 易降解。

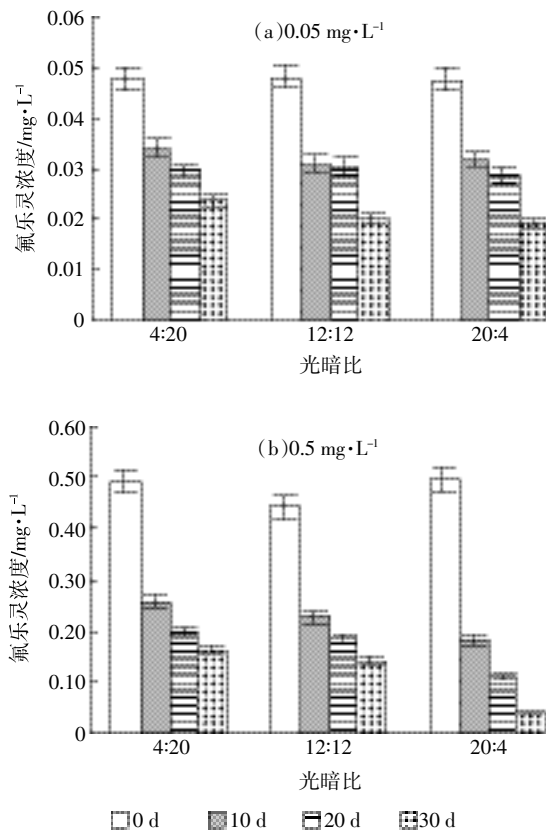


图 6 不同光暗比条件下水体中氟乐灵的动态变化
Figure 6 Dynamics of trifluralin in aquaculture water under different ratios of light and darkness

光化学降解是一类极为重要的非生物降解方式,它是指化合物分子接受光辐射能量后,光能转化到化合物分子键上使键断裂而产生分子内部反应的过程^[24]。根据农药分子对光吸收的途径不同,农药光化学反应的基本类型可分为直接光解和间接光解。直接光解反应是指农药分子直接吸收光能造成自身裂解的方式,是农药在纯水或饱和烃中唯一的光化学转化机制^[25];间接光解是指农药分子本身不能吸收光辐射能量,而是借助于其他物质作为载体吸收光能,再通过载体能量的转移,造成农药分子变成激发态而发生裂解的过程^[26]。氟乐灵的光解包括氧化、脱烷基化、

硝基还原以及环化作用^[27]。在此需要指出的是,光降解与光照时间和光照强度密切相关,本文之所以未选择光照强度作为变量进行研究,主要是考虑到氟乐灵在养殖水体中的大量使用集中在初春季的某时间段,但在以后的研究中将进一步关注。至于其在水体中的光降解具体机制有待深入研究。

2.5 封闭型养殖水体中氟乐灵的动态变化

为了解氟乐灵的挥发对氟乐灵在养殖水体中消解动态的影响,试验分设开放水体和封闭水体,研究氟乐灵的动态变化,试验结果见表 1。

当氟乐灵浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,封闭水体中 10~30 d 的消解率为 7.9%~28.6%,而开放水体中 10~30 d 的消解率为 34%~58%,两者之间差异极显著($P < 0.01$);当氟乐灵浓度为 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,封闭水体中 10~30 d 的消解率为 11.4%~32.4%,而开放水体中 10~30 d 的消解率为 44%~66%,两者之间差异也极显著($P < 0.01$)。这说明在 30 d 的消解中,挥发作用占有较大的比重,且初始浓度大的水体挥发能力要高于浓度低的。研究表明,开放式水体中之所以在前 10 d 消解率较大,与氟乐灵的挥发有一定的关系。氟乐灵是二硝基苯胺类除草剂中挥发性最强的品种,氟乐灵的蒸汽压为 $1.99 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ ($29.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。在 $20 \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,温度每升高 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$,其蒸汽压大约提高 5 倍^[1]。这也解释了水温 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开放式水体中前 10 d 氟乐灵具有高消解率的原因。

2.6 影响养殖水体中氟乐灵动态变化的主要因素分析

氟乐灵在环境中的消解受多种因素的影响。曾有研究表明,其在土壤中的降解与土壤水分、温度、微生物活性密切相关^[28]。而本文的试验结果表明,养殖水体中氟乐灵的初始浓度、水温、pH 值、光照时间、持续时间和水体敞开程度等因素均与氟乐灵的消解有一定的关联。为了在诸多因素中找出影响氟乐灵消解的主要因素,采用因子分析方法进行了分析。因子分析方法是众多的原变量组成少数的独立新变量,并用较少的具有代表性的因子概括多维变量所包含的信

表 1 封闭和开放水体中氟乐灵的动态变化

Table 1 Dynamics of trifluralin in open or closed aquaculture water

指标	封闭水体				开放水体			
	0 d	10 d	20 d	30 d	0 d	10 d	20 d	30 d
氟乐灵/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.05 ± 0.001	0.046 ± 0.000	0.044 ± 0.000	0.036 ± 0.000	0.05 ± 0.001	0.033 ± 0.000	0.032 ± 0.000	0.021 ± 0.000
消解率/%	0	7.9 ± 1.5	12.2 ± 1.8	28.6 ± 1.1	0	34 ± 2.2	36 ± 1.4	58 ± 1.8
氟乐灵/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.50 ± 0.08	0.44 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.34 ± 0.04	0.50 ± 0.06	0.28 ± 0.03	0.23 ± 0.09	0.17 ± 0.03
消解率/%	0	11.40 ± 2.3	23.6 ± 2.5	32.4 ± 3.1	0	44 ± 3.6	54 ± 2.5	66 ± 5.3

息,在水环境研究中已得到较好的应用^[20]。

本文在氟乐灵的初始浓度、水温、pH 值、光照时间、持续时间和水体敞开程度 6 个影响因素中,经计算提取了 2 个主成分。这 2 个主成分的特征值均大于 1, 贡献率分别为 61.4% 和 28.1%, 累积贡献率达 89.5%,说明这 2 个因子基本包涵了上述 6 个因素的所有信息。通过因子载荷矩阵分析因子载荷的大小可知,第 1 个主成分的因子载荷达 52.7%,与第 1 个主成分密切相关的因素是氟乐灵的初始浓度和水温。因氟乐灵的初始浓度决定了其在水体中的实际残留含量,在一定范围内呈正相关,故水体中初始的氟乐灵浓度与其消解之间密切关联。而水温则影响水体中的多种反应,据文献报道,氟乐灵的消解途径包括挥发、光降解、化学降解和生物降解^[17,28],温度对水体中气体的溶解度、可挥发性物质的挥发能力、化学反应速率、微生物的活跃性等均有影响,因此水温可能是通过影响氟乐灵的挥发、化学降解和生物降解来决定其最终的消解效果,具体的途径还有待深入研究。第 2 个主成分的因子载荷达 36.8%,与第 2 个主成分密切相关的因素是光照时间。光照时间的长短决定了水体接受光能辐射的效能,从而可能影响到氟乐灵的光降解。李伟格等^[17]的研究表明,土壤中氟乐灵的消解与光照时间密切相关,与本文的研究较一致。从累积贡献率可以看到,第 1 主成分大于第 2 主成分的贡献率,所以氟乐灵初始浓度和水温是控制养殖水体中氟乐灵消解的主要因素,其次是光照时间。

3 结论

采用气相色谱法分析了养殖水体中的氟乐灵,该方法的检出限低、加标回收率高,可较为准确地分析氟乐灵在养殖水体环境中的动态变化。

氟乐灵在养殖水体环境中具有一定的残留效应,消解半衰期在 35 d 之内。氟乐灵的初始浓度、水温和光照时间是影响其在水体中消解的主要因素。水产养殖中氟乐灵的使用浓度以 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜,使用后安排 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{d}$ (由 $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 35 \text{ d}$ 得出) 的休药期,既可达到杀虫除青苔的目的,又不会引起因其在水环境中的残留而产生水产品质量安全风险。

参考文献:

- [1] 苏少泉. 氟乐灵的特性与使用[J]. 植物保护, 1983, 9(5): 27–28.
SU Shao-quan. The character and use of trifluralin[J]. *Plant Protection*, 1983, 9(5): 27–28.
- [2] Worthing C R, Hance R J. The pesticide manual, a world compendium [C]. 13th ed. UK Farnham: British Crop Protection Council, 2003: 1012–1014.
- [3] 朱文达, 陈彩娟. 48% 氟乐灵乳油土壤处理防除禾本科杂草的效果[J]. 湖北农业科学, 2003(3): 57–58.
ZHU Wen-da, CHEN Cai-juan. The controlling gramineous weeds effect of 48% trifluralin[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2003(3): 57–58.
- [4] 罗小勇. 农药残留及其对策[J]. 中国农学通报, 2009, 25(18): 344–347.
LUO Xiao-yong. Residues from pesticides and countermeasures [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(18): 344–347.
- [5] Durkin P R, Worthing C R. Trifluralin: Human health and ecological risk assessment[R]. New York: Syracuse Environmental Research Associates, Inc. 2011.
- [6] Koenen S, Cavas T. Genotoxicity testing of the herbicide trifluralin and its commercial formulation treflan using the piscine micro-nucleus test [J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2008, 49(6): 434–438.
- [7] Saghir S A, Charles G D, Bartels M J. Mechanism of trifluralin induced thyroid tumors in rats[J]. *Toxicology Letters*, 2008, 180(1): 38–45.
- [8] 杜柳涛, 郭惠琼, 杨杏芬, 等. 氟乐灵对大鼠肝、肾微粒体酶的影响[J]. 中国职业医学, 2000, 27(5): 16–18.
DU Liu-tao, WU Hui-qiong, YANG Xing-fen, et al. The effects of trifluralin of liver and renal microsomal enzymes[J]. *China Occupational Medicine*, 2000, 27(5): 16–18.
- [9] U. S. EPA, 1998a. Registration Eligibility Decision (RED). Facts-Bromoxynil [EB/OL]. [2006–08] U. S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov>.
- [10] U. S. EPA, 1998b. Registration Eligibility Decision (RED). Facts-Bromoxynil [EB/OL]. EPA-738-R-98-013. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C.
- [11] 王香兰, 周军英, 王 蕾, 等. 氟乐灵对淡水生物的毒性特征及水生生物基准研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(7): 1315–1320.
WANG Xiang-lan, ZHOU Jun-ying, WANG Lei, et al. Toxicity characteristic of trifluralin to freshwater biota and its aquatic organism criteria[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(7): 1315–1320.
- [12] 高梦鸿, 高乃云, 李 军, 等. 水体中氟乐灵的生物毒性和去除研究进展[J]. 四川环境, 2013, 32(5): 161–166.
GAO Meng-hong, GAO Nai-yun, LI Jun, et al. Research progress of biotoxicity and removal methods of trifluralin in water[J]. *Sichuan Environment*, 2013, 32(5): 161–166.
- [13] 安 琼, 陈祖义. 氟乐灵在土壤中的持留及其结合残留研究[J]. 土壤学报, 1993, 30(3): 304–311.
AN Qiong, CHEN Zu-yi. Persistence and bound residue of trifluralin in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1993, 30(3): 304–311.
- [14] 李 勇, 安 琼, 徐瑞薇, 等. 应用数学模型模拟氟乐灵在土壤中的持留[J]. 土壤, 1996, 28(4): 190–193.
LI Yong, AN Qiong, XU Rui-wei, et al. Mathematical modeling of persistence of trifluralin in soil[J]. *Soils*, 1996, 28(4): 190–193.
- [15] 张大弟, 张晓红, 徐正泰. 除草剂氟乐灵在土壤中的残留降解[J]. 上海环境科学, 1988, 7(6): 11–15.

- ZHANG Da-di, ZHANG Xiao-hong, XU Zheng-tai. Degradation of Herbicide-Trifluralin remaining in soils[J]. *Shanghai Environmental Science*, 1988, 7(6):11-15.
- [16] 张大弟, 张晓红, 徐正泰, 等. 除草剂氟乐灵对蔬菜的影响及其在淹水土壤中的消解[J]. *上海环境科学*, 1989, 8(2):18-21.
- ZHANG Da-di, ZHANG Xiao-hong, XU Zheng-tai, et al. Effect of Herbicide-Trifluralin on vegetable and its degradation in water-logged soil[J]. *Shanghai Environmental Science*, 1989, 8(2):18-21.
- [17] 李伟格, 张 乔. 氟乐灵在土壤中残留量的检测和消解动态[J]. *中国农业科学*, 1980, 13(2):83-89.
- LI Wei-ge, ZHANG Qiao. A method for determining rate of dissipation and the mobility of trifluralin in soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 1980, 13(2):83-89.
- [18] 刘慧慧, 任传博, 宫向红, 等. 气相色谱法测定水产品中的氟乐灵[J]. *食品科学*, 2012, 33(22):214-216.
- LIU Hui-hui, REN Chuan-bo, GONG Xiang-hong, et al. Determination of trifluralin residue in aquatic products by gas chromatography[J]. *Food Science*, 2012, 33(22):214-216.
- [19] HJ 168—2010 环境监测. 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 环境保护部, 2010:1-25.
- HJ 168—2010 Environmental monitoring: The revision guide rule of standard analysis method[S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, 2010:1-25.
- [20] 张绪美, 董元华, 石浚哲, 等. 聚类因子分析在太湖水质参数评价中的应用[J]. *安全与环境学报*, 2006, 6(6):58-62.
- ZHANG Xu-mei, DONG Yuan-hua, SHI Jun-zhe, et al. Water quality evaluation in Taihu Lake with the cluster-factor analysis method[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(6):58-62.
- [21] 崔淑华, 王开运, 杨 娟, 等. 腈菌唑在大葱中的残留分析与消解动态[J]. *农药*, 2011, 50(4):283-288.
- CUI Shu-hua, WANG Kai-yun, YANG Juan, et al. Residue dynamics of myclobutanil in onion[J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(4):283-288.
- [22] 郑 麟, 王福钧. ^{14}C -氟乐灵在土壤中的迁移和降解[J]. *核农学报*, 1993, 7(1):37-44.
- ZHENG Lin, WANG Fu-jun. Mobility and degradation of ^{14}C -trifluralin in soil[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Science*, 1993, 7(1):37-44.
- [23] 岳永德, 汤 锋, 花日茂. 氟乐灵与混合农药的光化学相互作用研究[J]. *安徽农业大学学报*, 1995, 22(4):346-350.
- YUE Yong-de, TANG Feng, HUA Ri-mao. Studies on the photointeraction of trifluralin and selected pesticides[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 1995, 22(4):346-350.
- [24] Zucker E, Johnson S L. Hazard evaluation division standard evaluation procedure: Acute toxicity test for freshwater fish[M]. US Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, 1985:28.
- [25] Miller G C, Zepp R G. Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment[M]. Residue Reviews. Springer New York, 1983:89-110.
- [26] Zabik M J, Leavitt R A, Su G C C. Photochemistry of bioactive compounds: A review of pesticide photochemistry[J]. *Annual Review of Entomology*, 1976, 21(1):61-79.
- [27] 陶庆会. 氟乐灵的光稳定化研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2001:5-35.
- TAO Qing-hui. Studies on photostabilization of trifluralin on solid media surfaces[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2001:5-35.
- [28] 安 琼. 氟乐灵在土壤中的降解及其影响因素的研究[J]. *应用生态学报*, 1993, 4(4):418-422.
- AN Qiong. Degradation of trifluralin in soil and its affected factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1993, 4(4):418-422.