

新型灭螺药氯代水杨胺环境行为研究 I

——土壤吸附和淋溶特性

元 艺¹, 刘 敏², 徐兴建¹, 何 汇¹, 陈如娟³, 李 博¹, 涂 珍¹, 陈 莉¹

(1. 湖北省疾病预防控制中心, 湖北 武汉 430079; 2. 华中科技大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430074; 3. 四川省化学工业研究设计院, 四川 成都 610041)

摘要: 测定与评价新型灭螺药氯代水杨胺在土壤中的吸附和淋溶特性, 为该药进行农药登记提供环境影响资料。依据中华人民共和国国家标准《化学农药环境安全评价试验准则》土壤吸附试验和土壤淋溶试验方法进行了土壤吸附试验, 结果表明氯代水杨胺在潮土中的吸附常数(K_d)为 17.606, 吸附系数(K_{oc})为 1 222.6, 水土比为 100 : 1 时, 氯代水杨胺在红土和黑土中的吸附率大于 80%。土壤淋溶试验结果显示, 氯代水杨胺在潮土中 R_f (R_f 表示物质在两相中分配系数相关的数值)=0.158; 红土中 R_f =0.085; 黑土中 R_f =0.085。根据《化学农药环境安全评价试验准则》农药土壤吸附性等级划分标准和在土壤中的移动性等级划分标准, 氯代水杨胺在潮土中的吸附性能为中等吸附, 在水土比为 100 : 1 时, 氯代水杨胺在红土、黑土中的吸附率大于 80%。氯代水杨胺在潮土土壤中的移动性为不易移动; 在红土土壤和黑土土壤中的移动性均为不移动。结论为, 在 pH 相对较低的红土和黑土环境中, 氯代水杨胺的吸附能力较强, 移动性较弱, 表明新型灭螺药氯代水杨胺对环境的影响较小。

关键词: 氯代水杨胺; 环境行为; 土壤吸附试验; 土壤淋溶试验

中图分类号: R184 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2017)11-0055-05

DOI: 10.11759/hyxx20170712002

血吸虫病是我国目前严重危害人民身体健康、阻碍流行区经济发展和社会稳定的寄生虫病之一。湖北钉螺 (*Oncomelania hupensis*) 是日本血吸虫 (*Schistosoma japonicum*) 唯一的中间宿主, 在血吸虫病传播中起着十分重要的作用。实践证明, 化学药物灭螺是一种快速、有效、经济的方法, 在减少钉螺和感染性钉螺密度, 阻断血吸虫病流行方面发挥了重要作用, 因此化学灭螺药物一直是国内外研究的热点^[1-6]。氯硝柳胺是一种高效杀螺药, 是目前世界卫生组织(World Health Organization 简称 WHO)唯一推荐使用的杀螺药^[7-8]。但因其成本较高, 且对鱼等水生生物毒性较大, 因此有必要深入开展新型灭螺药的研究。

近年来, 对新型灭螺药—氯代水杨胺(LDS)的实验室与现场研究均显示, 其灭螺效果与氯硝柳胺一致, 且灭螺成本和对水生动植物毒性作用降低^[9-12]。为了加快 LDS 开发的速度, 按照农药登记要求, 本研究进行了氯代水杨胺环境行为研究, 了解其在土壤中的吸附和淋溶特性, 以期在现场应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

药品: 英文通用名称 Salt of quinoid 2', 5-dichloro-4'-nitrosalicylanilide

产品名称为氯代水杨胺(以下简称采用拼音字母 LDS)(纯度 96%), 由四川省化学工业研究设计院提供。封样号: 川 20120075。

试剂: 乙腈(色谱纯)、乙腈(分析纯)、甲醇(色谱纯)、水(超纯水)、甲酸(色谱纯)、甲酸(分析纯)、超

收稿日期: 2017-07-12; 修回日期: 2017-08-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2004AA2Z3560); 国家科技重大专项(2012ZX10004909); 湖北省卫生计生生血防专项(WJ2015XA002); 湖北省科技支撑计划项目(2015BCA315)

[Foundation: National High Technology Research and Development Program of China, No.2004AA2Z3560; National Science and Technology Major Project, No. 2012ZX10004909; Special Project of Schistosomiasis Control of Health and Family Planning Commission of Hubei Province, No. WJ2015XA002; Projects in the Hubei Province Science & Technology Pillar Program, No. 2015BCA315]

作者简介: 元艺(1979-), 女, 湖北武汉人, 博士, 副主任医师, 研究方向为血吸虫病预防控制, 电话: 027-87652063, E-mail: yuanyi5555@foxmail.com

纯水。

试验土壤：试验土壤采自不同质地的土样风干，过 0.25 mm 筛备用。土壤理化性质见表 1。

主要仪器设备：超高效液相色谱仪、高速离心机、人工气候箱、玻璃仪器、移液枪、密理博超纯水仪等。

表 1 供试土壤的理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of selected soil

土壤种类	来源	pH 值	有机质含量(%)	黏粒含量(%)	阳离子代换量
土壤 1(潮土)	河北	8.10	1.44	22.51	16.40
土壤 2(红土)	湖南	5.49	0.82	28.85	11.80
土壤 3(黑土)	吉林	7.61	2.08	24.88	10.70

1.2 试验方法

1.2.1 土壤吸附试验

1.2.1.1 预试验

称取 2 g 土壤(准确到 0.01 g)置于 250 mL 三角烧瓶中，加入 5 mL 浓度不大于 5 mg/L 的 LDS 水溶液(0.01 mol/L CaCl₂ 介质)，调节水分含量，以保持水土比为 100:1(水相组)。塞紧瓶塞，置于恒温振荡器中，于(25±2)℃下，振摇 24 h 达到平衡后，将土壤悬浮液高速离心，吸取上清液 80%，测定上清液中 LDS 含量，计算吸附率。若吸附率大于 80%，试验中止。同时设置未加土壤的 LDS 水溶液(0.01 mol/L CaCl₂ 介质)为对照组，以验证 LDS 在 0.01 mol/L CaCl₂ 水溶液中的稳定性与土壤背景干扰物的影响。所有处理至少应设置两个重复。

1.2.1.2 解吸试验

分离出上清液后，在土壤固相中加入与分离出的上清液相同体积的 0.01 mol/L CaCl₂ 水溶液，振摇 24 h 后离心分离，测定上清液中 LDS 含量。重复操作 1 次，合计 2 次测定上清液中 LDS 含量，求得 LDS 解吸率。若解吸率小于 75%，需进行质量平衡试验。

1.2.1.3 质量平衡试验

选择乙腈作为提取剂，提取测定吸附在土壤中的农药含量，以验证吸附试验过程中农药质量的平衡。

1.2.1.4 正式试验

配制一定系列质量浓度的 LDS 水溶液，推荐质量浓度分别为 0.05、0.5、1.00、2.00 和 5.00 mg/L，按预试验操作方式进行正式试验，求出吸附常数。

1.2.2 土壤淋溶试验

称 10 g 过 0.25 mm 筛的土壤于烧杯中加水(约 7 mL)搅拌，直至成均匀的泥浆状，用玻璃棒将泥浆均匀涂布于层析玻璃板上，土层厚度随土质的粗细程度不同，控制在 0.5~1.0 mm。在温度为(23±5)℃避光条件下，涂布好的土壤薄板晾干后，于距薄板底

部 1.5 cm 处点上药液，点药量为 10.0 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(最多展开 18 cm)，然后晾干。将薄板上展开剂展开的土壤按等距离分成 6 段，分别测定各段土壤中的 LDS 含量及其在薄板上的分布。

1.2.3 评价依据及统计分析

试验结果依据中华人民共和国国家标准《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]规定进行评价。

$$R_f = \bar{Z}_p / Z_w = \sum_1^i Z_i M_i / Z_w \sum_1^i M_i$$

R_f 表示物质在两相中分配系数相关的数值； \bar{Z}_p 表示农药在薄板上的平均移动距离(cm)； Z_w 表示溶剂移动前沿距离(cm)； i 表示土壤薄板(起始线到前沿线)分割段数； \sum_1^i 表示为特定常数； Z_i 表示第 i 段到原点的平均距离(cm)； M_i 表示第 i 段农药的分布含量(μg)。

2 结果

2.1 土壤吸附试验

2.1.1 预试验

预试验中土壤 1、2、3 的吸附率分别为 15.3%、92.3%、87.5%，因此土壤 2、3 试验终止，见表 2。土壤 1 的水土比不合适，将土壤 1 水土比设为 25:1，再次进行试验，得出土壤 1 的吸附率为 48.0%，见表 2。

表 2 土壤吸附预试验结果

Tab. 2 The results of soil adsorption test

土壤基质	水土比	吸附量(μg)		吸附率 (%)
		对照组	水相组	
土壤 1	100:1	23.221	19.658	15.3
土壤 2	100:1	23.221	1.797	92.3
土壤 3	100:1	23.221	2.914	87.5
土壤 1	25:1	28.373	13.615	48.0

2.1.2 解吸附实验

土壤 1 的解吸附实验结果显示，土壤中吸附量

为 14.758 μg, 土壤中解析附的 LDS 质量 5.940 μg, 解吸率为 40.3%。因此需进行质量平衡试验。

2.1.3 质量平衡试验

质量平衡试验结果显示, 土壤 1 的水相组中的吸附含量为 13.615 g, 解析附的 LDS 质量为 5.940 g, 计算得出土壤 1 的质量平衡回收率为 92.8%, 满足质量平衡要求。

2.1.4 正式吸附试验

正式吸附试验结果见表 3, 根据 Freundlich 吸附公式, 求得氯代水杨胺在土壤 1 中的吸附常数 K_d 为 17.606, 吸附系数 K_{oc} 为 1 222.6, 相关系数 R^2 为 0.997。

表 3 土壤 1 吸附正式试验结果

Tab. 3 The results of soil adsorption formal test in soil 1

水溶液浓度 (mg/L)	吸附量 (mg/L)		土壤中的吸附 量(mg/kg)
	对照组	水相组	
0.05	0.029	0.007	0.552
0.5	0.488	0.231	6.422
1	0.764	0.397	9.184
2	1.792	0.988	20.105
5	5.035	3.523	37.784

据文献[19], 农药土壤吸附性等级划分规定(表 4), 按 K_{oc} 的大小, 将农药在土壤中的吸附性能划分为易吸附、较易吸附、中等吸附、较难吸附和难吸附 5 个等级。氯代水杨胺在土壤 1 中的吸附性能为中等吸附。当土壤 2 和土壤 3 在水土比为 100 : 1 时, 氯代水杨胺在土壤 2 和土壤 3 中的吸附率均大于 80%。

表 4 农药土壤中吸附性等级划分

Tab. 4 The grade of adsorption for pesticide in the soil

K_{oc}	等级	土壤吸附性
>20000		易土壤吸附
5000< K_{oc} < 20000		较易土壤吸附
1000< K_{oc} < 5000		中等土壤吸附
200< K_{oc} < 1000		较难土壤吸附
200		难土壤吸附

2.2 土壤淋溶试验

土壤淋溶试验结果表明, 在实验室条件下, 氯代水杨胺在不同土壤中的层析结果显示(表 5), 土壤薄层分段的第一段, 3 种土壤都可测到氯代水杨胺的含量, 第二段只有土壤 1 测到氯代水杨胺的含量, 土壤 1 中 R_f 为 0.158; 土壤 2 和土壤 3 中 R_f 均为 0.085。

表 5 氯代水杨胺在不同土壤中的层析结果

Tab. 5 Chromatography results of different soils to LDS

土壤 薄层 分段	土壤薄层长度 (cm)			土壤中氯代水杨胺含量 (μg)		
	土壤 1	土壤 2	土壤 3	土壤 1	土壤 2	土壤 3
1	3.0	2.2	2.3	3.313	4.268	5.807
2	3.0	2.2	2.3	2.683	ND	ND
3	3.0	2.2	2.3	ND	ND	ND
4	3.0	2.2	2.3	ND	ND	ND
5	3.0	2.2	2.3	ND	ND	ND
6	3.0	2.2	2.3	ND	ND	ND

注: “ND”表示采用该方法所能检测出的最低数值, 低于该数值该方法无法检测到

按照农药土壤移动性等级划分规定(表 6), 根据 R_f 的大小, 将农药在土壤中的移动性能划分为 5 个等级, 对照表 6 中计算得氯代水杨胺在土壤 1 潮土中的 R_f 为 0.158, 其移动性为不易移动; 在土壤 2 红土、土壤 3 黑土中的 R_f 均小于 0.10, 其移动性为不移动, 见表 6。

表 6 农药在土壤中移动性等级划分

Tab. 6 The grade of mobility for pesticide in the soil

R_f	等级	移动性
$0.90 < R_f < 1.00$	1.00	极易移动
$0.65 < R_f < 0.90$	0.90	可移动
$0.35 < R_f < 0.65$	0.65	中等移动
$0.10 < R_f < 0.35$	0.35	不易移动
$R_f < 0.10$	0.10	不移动

3 讨论与结论

淋溶是指污染物随渗透水在土壤中沿土壤垂直剖面向下的运动, 是污染物在水-土壤颗粒之间吸附-解吸或分配的一种综合行为, 它能使污染物进入地下水而造成污染^[13-14]。农药在土壤中的迁移已被认为是许多国家饮用水和地下水中的重要污染来源之一^[15], 其使用后在环境中的转化和归趋, 已引起世界各国政府和人民的极大关注^[16], 并成为国际土壤污染化学研究的热点问题之一^[17-18], 农药的吸附与淋溶性能已成为农药登记时必备数据之一^[19]。

Muir 等^[20]对氯硝柳胺在 5 种不同的池塘和河流沉积物中进行吸附实验, 发现氯硝柳胺在沉积物中吸附程度与沉积物的类型有关, K_{oc} 平均值为 $3\ 111 \pm 1\ 552$ (pH 范围为 6.8~7.8; 有机碳为 1.9%~2%), 对照标准, 为中等土壤吸附。Dawson 等^[21]也对此进行了

研究,发现氯硝柳胺的吸附程度与 pH、沉积物类型有关。pH 为 9.0 的沙质沉积物、pH 为 6.5 的淤泥沉积物, K_{oc} 分别为 148 和 2 213, 吸附系数与 pH 呈现负相关($P<0.05$)。

氯代水杨胺为一种新型杀灭钉螺药物, 吸附试验结果表明: 在水土比为 100 : 1 时, 氯代水杨胺在 pH 值为 5.5 和 7.6 的红土和黑土的吸附率分别为 92.33%和 87.5%, 吸附率大于 80%。在 pH 为 8.1 的潮土中 K_d 为 17.606, K_{oc} 为 1222.6, 根据文献[19]的规定, 氯代水杨胺在潮土的吸附性能为中等吸附。结果显示, 土壤 pH 越高, 其吸附能力越弱, 吸附系数与 pH 呈现负相关($P<0.05$), 表明氯代水杨胺的吸附性能与氯硝柳胺一致。

本试验所用土壤样本为潮土、红土和黑土, 其黏粒含量分别为 22.51%、28.85%和 24.88%, 淋溶试验结果显示, 氯代水杨胺在潮土、红土和黑土中 R_f 分别为 0.158、0.085 和 0.085, 土壤性质不同对污染物淋溶性能的影响不同, 土壤黏粒含量越低, 土壤的砂性越重, 土壤中孔隙所占的比例越高, 则单位体积土壤内的比表面积越小, 土壤对污染物的吸附性能越低, 污染物的淋溶性能就越强^[22]。文献[19]规定, 根据 R_f 的大小, 将农药在土壤中的移动性能划分为极易移动、可移动、中等移动、不易移动和不移动 5 个等级。土壤淋溶试验结果表明, LDS 在潮土中的移动性为不易移动; 在红土、黑土中均为不移动。因此该灭螺药对地下水的污染风险较小, 较为环保。

LDS 吸附和淋溶研究结果表明, 在 pH 相对较低的红土和黑土环境中, LDS 的吸附能力较强, 移动性较弱, 对环境的影响较小。今后, 应完善对其他环境指标, 如光解、水解等方面的研究, 以便系统全面地掌握该药物的环境行为特点, 为其大规模现场应用提供科学依据, 也为加快该药登记, 为市场提供高效、低毒、环保的新型灭螺药提供技术保障。

参考文献:

[1] Joubert P H, Pretorius S J. Laboratory evaluation of B-2 as a molluscicide in the control of the snail intermediate hosts of schistosomiasis in South Africa[J]. Ann Trop Med Parasitol, 1991, 85(4): 447-453.
 [2] 吴月英, 宁安, 周小洪, 等. 山丘地区密达利灭螺效果及毒性的观察[J]. 中国寄生虫学与寄生虫病杂志, 2009, 27(3): 285-287.
 Wu Yueying, Ning An, Zhou Xiaohong, et al. Molluscicidal effect and toxicity of META-Li on *Oncomelania*

nia[J]. Chinese Journal of Parasitology and Parasitic Diseases, 2009, 27(3): 285-287.
 [3] Peng F, Liu M, Huang Q, et al. Molluscicidal effect of *Eomecon chionantha* alkaloids against *Oncomelania hupensis* snails[J]. Southeast Asian J Trop Med Public Health, 2011, 42(2): 289-296.
 [4] Dai J R, Coles G C, Wang W W, et al. Toxicity of a novel suspension concentrate of niclosamide against *Biomphalaria glabrata*[J]. Trans R Soc Trop Med Hyg, 2010, 104(4): 304-306.
 [5] 周晓农. 实用钉螺学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
 Zhou Xiaonong. Science on *Oncomelania Snail*[M]. Beijing: Science Press, 2005.
 [6] 操治国, 汪天平. 我国药物灭螺研究进展[J]. 国际医学寄生虫病杂志, 2008, 35(5): 276-280.
 Cao Zhiguo, Wang Tianping. Research progress on snail control with drugs in China[J]. International Journal of Medical Parasitic Diseases, 2008, 35(5): 276-280.
 [7] 王锐. 灭螺药物研究的历史及现状[J]. 中国血吸虫病防治杂志, 2003, 15(6): 478.
 Wang Rui. History and current of molluscicides research[J]. Chinese Journal of Schistosomiasis Control, 2003, 15(6): 478.
 [8] Fenwick A. The role of mollusciciding in schistosomiasis control[R]. Switzerland: Division of Control of Tropical Diseases, 1992.
 [9] 徐兴建, 元艺, 李桂玲, 等. 新型灭螺剂氯代水杨胺灭螺效果研究[J]. 中国血吸虫病防治杂志, 2007, 19(5): 328-333.
 Xu Xingjian, Yuan Yi, Li Guiling, et al. Molluscicidal effect of a novel molluscicide, LDS[J]. Chinese Journal of Schistosomiasis Control, 2007, 19(5): 328-333.
 [10] 元艺. 氯烟复合物及氯代水杨胺灭螺效果及氯代水杨胺杀螺机理的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2005.
 Yuan Yi. Study on molluscicidal effect with complex and LiuDaiShuiYangAn (LDS) and LDS mechanism of snail control[D]. Wuhan: Wuhan University, 2005.
 [11] Yuan Y, Xu X J, Dong H F. Transmission control of schistosomiasis japonica: implementation and evaluation of different snail control interventions[J]. Acta Trop, 2005, 96(2-3): 191-197.
 [12] Yuan Y, Dong H F, Xu X J. Evaluation of a new molluscicide for counteracting the intermediate snail host of *Schistosoma japonicum*[J]. Malacologia, 2011, 53(2): 217-227.
 [13] Koskinen W C, Stoned M, Harris A R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands[J]. Chemosphere, 1996, 32(9): 1681-1689.
 [14] 何利文, 石利利, 孔德洋, 等. 呋喃丹和阿特拉津在土柱中的淋溶及其影响因素[J]. 生态与农村环境学

- 报, 2006, 22(2): 71-74.
- He Liwen, Shi Lili, Kong Deyang, et al. Leaching of carbofuran and atrazine in soil columns and its affecting factors[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2006, 22(2): 71-74.
- [15] 王晓峰, 王晓燕. 国外降雨径流污染过程及控制管理[J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2002, 23(1): 91-96, 101.
- Wang Xiaofeng, Wang Xiaoyan. Recent progress of diffuse pollution on loading, control and management[J]. *Journal of Capital Normal University (Natural Sciences Edition)*, 2002, 23(1): 91-96, 101.
- [16] 阎秀花, 李玉珍. 农药污染与人体健康[J]. *衡水师专学报*, 2002, 4(1): 45-47.
- Yan Xiuhua, Li Yuzhen. Pesticide pollution and human being's health[J]. *Journal of Hengshui University*, 2002, 4(1): 45-47.
- [17] Labbs V, Amelung W, Pinto A, et al. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an oxisol of the Brazilian Cerrados[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 1441-1449.
- [18] Lars B, John S. 化学物质在土壤中的环境归宿[J]. *Ambio-人类环境杂志*, 1998, 27(1): 16-22.
- Lars B, John S. The fate of chemicals in the soil[J]. *Ambio-A Journal of the Human Environment*, 1998, 27(1): 16-22.
- [19] GB/T 31270.1- 2014, 化学农药环境安全评价试验准则[S].
- GB/T 31270.1- 2014, The chemical pesticide environmental safety evaluation test guidelines[S].
- [20] Muir D C, Yarechewski A L. Degradation of niclosamide (2', 5-dichloro-4'-nitrosalicylanilide) in sediment and water systems[J]. *J Agric Food Chem*, 1982, 30(6): 1028-1032.
- [21] Dawson V K, Johnson D A, Allen J L. Loss of lampricides by adsorption on bottom sediments[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1986, 43(8): 1515-1520.
- [22] Petrovic A M, Larson K. Effect of maturing turfgrass soils on the leaching of the herbicide mecoprop[J]. *Chemosphere*, 1996, 33(4): 585-593.

Environmental behavior study of the new molluscicide LDS I ——Soil adsorption and leaching character

YUAN Yi¹, LIU Min², XU Xing-jian¹, HE Hui¹, CHEN Ru-juan³, LI Bo¹, TU Zhen¹, CHEN Li¹

(1. Hubei Center for Disease Control and Prevention, Wuhan 430079, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University, Wuhan 430074, China; 3. Sichuan Chemical Industry Research and Design Institute, Chengdu 610041, China)

Received: Jul. 12, 2017

Key words: chlorosalicylicamide(LDS); environmental behavior; soil adsorption; leaching

Abstract: To measure and evaluate the adsorption and leaching characteristics to a new molluscicide of salt of quinoid 2', 5-dichloro-4'-nitrosalicylanilide (Hereinafter referred to as chlorosalicylicamide (LDS)) in three types of soil. The reports will be provided for drug registration. According to national standards of the People's Republic of China, the chemical pesticide environmental safety evaluation test guidelines of soil adsorption experiment and soil leaching method. The soil adsorption test results indicates that the adsorption constants and adsorption coefficient was 17.606 and 1 222.6 in moisture soil respectively. Adsorption rate in black and red soil were both more than 80%. Soil leaching test results indicates that R_f (The R_f said material in two phase distribution coefficient related values) in moisture soil was 0.158 while in black and red soil were both 0.085. According to the chemical pesticide environmental safety evaluation test guidelines, LDS was medium adsorption in moisture soil while more than 80% in black and red soil. LDS was not easily to leach in moisture soil, which was not move in black and red soil. The conclusion is: within the red and black soil environment, in which pH value is relatively low, the adsorption ability of LDS is stronger and less mobility, which shows that new type of molluscicide of LDS has little effect on the environment.

(本文编辑: 刘珊珊)