

环境监测

三唑磷在海洋环境中的行为^{*}

三唑磷为近年来广泛用于海水养殖的清塘剂，为了了解三唑磷在海洋中的行为，本文对不同基质下三唑磷的形态进行了分析。

1 实验与方法

海水取自舟山附近海域，经 0.45μm 微孔滤膜过滤。盐度 25.088 pH 7.8—8.1 沉积物取自舟山大衢岛养殖塘底泥，自然风干后过 0.45mm 筛，经测定不含三唑磷农药。

三唑磷，浙江省仙居农药厂生产的 20% 三唑磷乳油（农药登记号 LS92311），配制时，用上述海水稀释，试验液的初始浓度按乳油中的三唑磷有效含量计算。测定时标准物质购于国家农药质检中心（沈阳），含量 99.0%。

在三只有机玻璃容器中，装入 5L 经 0.45μm 微孔滤膜过滤（尽可能降低悬浮物和生物的影响）的海水，分别加入 0.0020g、0.0020g 和 0.0101g 纯三唑磷液体，计算容器中三唑磷浓度分别为 0.40、0.40 和 2.02mg·L⁻¹。搅拌均匀。试验温度在 15—25℃ 之间。试验初期隔天取水样，分别测定三唑磷含量和总磷含量，以后三唑磷和总磷测定的时间间隔拉长。在测定三唑磷浓度的同时测定水体中总磷含量的变化。

天然海水经自然沉降两天，取上清液做试验，在 7 个容器中分别配制三唑磷的初始浓度为 0.573 mg·L⁻¹，11d 期间隔天测定水中三唑磷的残留量。

采用静态平衡法测定水体中三唑磷浓度随时间的变化和沉积物中三唑磷残留量，由于数量少难于测定，采用初始加入量减去水中的残留量获得。水体中三唑磷残留量测定用甲苯提取，沉积物中三唑磷的测定用正己烷提取。提取液经净化浓缩后用丙酮定容，用带有氮磷检测器的气相色谱仪测定。总磷采用过磷酸钾将有机磷氧化成正磷酸盐，然后用活性磷酸盐法测定。

2 海水中三唑磷的水解和氧化作用

有机磷农药对碱性水解敏感。一般在 pH1—5 之间最为稳定，pH7—8 时，水解速率陡升，由于羟基离子的催化作用，每增加一个 pH 单位，水解速率几乎增加 10 倍；另外，温度对水解速率也有明显影响，温度每升高 10℃，水解速率加大 4 倍。

过滤海水中测定结果用 $y = Ae^{kt}$ 方程回归，计算常数项 A 、 k 、相关系数 r 以及海水中三唑磷“半衰期” $t_{1/2}$ 。初始几天，三唑磷含量明显偏低，可能由于在水中的溶解度低，分散不均匀。海水中三唑磷残留浓度和 $t_{1/2}$ 结果的差异可能受悬浮物和生物的影响，三唑磷浓度较高，浮游生物受到影响，对三唑磷吸收较少而造成降解的半衰期加大。试验结果与纯水中的数据接近。

自然沉降海水中三唑磷残留量随时间的变化用方程 ($y = Ae^{kt}$) 回归，并求得 $t_{1/2}$ 为 4.8d。显然自然沉降海水与微孔滤膜过滤海水中，测定三唑磷“半衰期”的差异，可能受悬浮物和藻类的影响，乳油中的表面活性剂可能也有一定的影响。

3 沉积物对三唑磷的吸附试验

取 3L 试验海水，加入不同浓度的三唑磷乳油，使三唑磷的初始浓度分别为 0.29、1.43 和 2.87mg·L⁻¹。在每个浓度组分分别加入不同的沉积物浓度：100、500 和 1000mg·L⁻¹。隔 30min 搅拌一次，分别在 3、6、24、48 和 72h 采集水样，经 0.45μm 微孔滤膜过滤，测定水中三唑磷含量。滤膜上的沉积物回收至试验水体。假设水体中三唑磷的损失只是由于水体中沉积物的吸附和降解，则海水中沉积物上三唑磷的降解率与海水中相同，3d 的平均降解率为 0.36。那么，沉积物上三唑磷平均残留浓度 = (水体中初始三唑磷含量 × 平均降解率与经过一定时间后海水中残留量之差) / 沉积物的数量。从实验结果可以看出，海水中三唑磷残留浓度，在 3h—72h 期间随时间变化不大，或者说沉积物对三唑磷的吸附速度很快；稳定时，海水中三唑磷的残留浓度与沉积物含量 (100—1000mg·L⁻¹) 的相关性不大，而与三唑磷的初始浓度呈线性关系 ($r = 0.9566$ $y = 0.093C - 0.047$)；相同的三唑磷初始浓度下，沉积物上三唑磷的残留量与沉积物数量成反比。在试验的海水中三唑磷初始浓度 2.87mg·L⁻¹，沉积物含量 100mg·L⁻¹，1—3d 沉积物上三唑磷浓度达到较大值 0.0157—0.0168mg·kg⁻¹。因此，海水中沉积物的存在对三唑磷在海洋中的行为产生显著影响。

在上述吸附试验 3d 后，将沉积物浓度 1000mg·L⁻¹ 组、沉积物上三唑磷分别为 0.00018mg·kg⁻¹ 和 0.0016

2007 年 4 月 24 日收稿。
^{*} 浙江省海洋与渔业局海洋开发与管理专项 (04-04)；浙江省分析测试基金 (04050) 资助项目。

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 二个浓度组、分别经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 滤渣立即转移至不含三唑磷的 2L海水中, 在第 9d至第 13d测定海水中三唑磷浓度, 结果表明, 虽然二个试验组沉积物上三唑磷浓度相差一个数量级, 但海水中三唑磷浓度的测定结果却是一样的, 第 10天至第 13天海水中三唑磷的残留浓度变化不大 (均值 $0.02\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 是第 9天的一半. $0.0016\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度组与沉积物的试验结果一致, 而 $0.00018\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度组差异比较大. 尽管如此, 仍可说明沉积物上三唑磷的吸附与解析过程是可逆的, 损失并不明显.

4 生物体的存在对海水中三唑磷残留浓度的影响

海洋中的生物体对三唑磷的吸收应该是明显的, 尤其是那些对三唑磷不甚敏感的生物, 在致死浓度以内生物体内积累比较明显, 而使得海水环境中的浓度下降, 贝类是典型的例子, 富集倍数在 3—6倍, 过程是可逆的. 而在明显致死浓度, 体内存在较高的富集浓度, 三唑磷到达靶部位并产生毒性作用而损失, 过程是不可逆的. 单胞藻类在海洋中是种类最多、数量最大的生物, 对三唑磷的毒性与贝类相比不敏感, 富集作用也可能很明显. 因此, 推测藻类对三唑磷在海水中的行为归宿影响最大, 正如在上述试验中所观察到的那样.

5 养殖现场三唑磷残留量的测定

在浙江省乐清湾泥螺养殖滩涂附近海域采集的水样没有检测到三唑磷残留. 可能有几个原因, 调查时期在泥螺养殖区域药物使用明显较少、潮汐作用与海水流动使三唑磷受到明显稀释等因素的影响.

在滩涂泥蚶苗养殖塘内的测定结果如下: 在三门县浦坝港某滩涂泥蚶苗养殖塘退潮时水深 20cm. 在施用 20% 三唑磷乳油 250m l后不久在现场可以观察到死亡上浮的小杂鱼, 2h后采集水样. 在施药后 24h和 48h继续采集水样, 于第 4天送回实验室测定. 三唑磷的测定结果如下: 2h水样中浓度为 $0.0983\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 其它两个水样的三唑磷含量均未检出. 如果用上述自然沉降海水中三唑磷的降解速率 (4d降解率为 55%) 推算, 施用时现场海水中三唑磷的浓度超过 $0.19\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 根据三唑磷的使用量和现场水体体积, 计算得水体中三唑磷的理论含量为 $0.231\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 现场水样的测定值与使用量的理论计算数值相当吻合, 其它的损失 ($0.04\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 可能是沉积物和藻类引起的. 结果还表明, 经过 24h两个涨、退潮周期, 水体中的三唑磷已经检不出. 除了沉积物和藻类影响以外, 潮汐运动海水的稀释作用也是非常大的.

综上所述, 通过研究经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤的海水、自然沉降 2d的海水和微孔滤膜过滤后添加不同沉积物浓度的海水中三唑磷浓度的变化、水解作用和损失过程是不可逆的; 对三唑磷毒性比较不敏感的生物, 在较低浓度时三唑磷的吸收与排放是可逆过程; 在致死、较高浓度时三唑磷到达靶部位而损失的过程是不可逆的; 光照氧化过程也是不可逆的. 因此, 三唑磷在海洋环境中不可逆过程. 水解生物体内靶部位的不可逆积累、光照氧化作用过程等造成三唑磷浓度的减少, 属于三唑磷本质上的化学变化; 海水潮汐运动、泥砂迁移的稀释作用是属于物理作用, 在水交换不畅的封闭海域, 稀释作用小; 反之, 在广阔区域, 三唑磷残留的时间短.

钟 志^{1, 2} 郭远明¹ 刘 琴¹ 丁跃平¹ 刘士忠¹ 供稿

(1 中国海洋大学生命科学与技术学部, 青岛, 266003 2 浙江省海洋水产研究所, 舟山, 316100)