

有机磷农药氧化乐果在土壤中降解规律的试验研究

许宝泉 , 孔致祥 , 张树蔚 , 杨晓辉

(甘肃省环境保护研究所, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 采用大田、盆栽及室内培养试验, 研究了氧化乐果在兰州地区蔬菜土壤中的残留和降解, 并研究了土壤微生物、光照、有机肥含量对其降解的影响, 比较了不同土壤中氧化乐果的降解速率。结果表明, 微生物对氧化乐果的降解作用影响较大, 光照的影响次之, 土壤有机质的增加对其降解有促进作用, 在耕种灌淤土中的降解速率大于自然灰钙土。田间试验得出氧化乐果在自然条件下降解的半衰期为 2—3 d, 需 17 d 就可基本降解完毕。

关键词: 氧化乐果; 降解; 土壤

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)04 – 0249 – 03

Degradation of Organophosphorus Pesticide Omethoate in Soil

XU Bao-quan , KONG Zhi-xiang, ZHANG Shu-wei, YANG Xiao-hui,

(Institute of Environmental Protection of Gansu Province, Lanzhou 730030 China)

Abstract: Degradation of organophosphorus pesticide omethoate was investigated in vegetable – cultivated soil. The studies under field condition revealed that the half – life of omethoate was only 2—3 days and residual period was 13 days in soil, respectively. Sunlight, soil microorganisms, and application of manure were selected as potentially affecting factors on the degradation of omethoate. The results demonstrated that the soil microorganism obviously accelerated the degradation of omethoate, suggesting that microorganisms play an important role in degradation of the insecticide. In addition, sunlight also involves in omethoate degradation, but not as important as microorganisms do, especially in the absence of UV – radiation in sunlight. The rates of degradation was compared with two types of soils, it has been found that the degradation rate was more rapid in cultivated soil than that in non – cultivated serozem soil, as the former is characterized by more microbial activity.

Keywords: omethoate; soil; degradation; pesticide

氧化乐果(O, O – 二甲基 – S – 甲基氨基甲酰甲基硫酞磷酸酯) 是一种高毒性的广谱杀虫剂、杀螨剂。在兰州地区被菜农和果农广泛应用于水果和蔬菜的害虫防治, 是施用历史较悠久、施用量大面广的农药之一。关于氧化乐果的降解规律前人作过一些工作, 但主要集中在田间土壤和蔬菜中的降解过程, 对其影响因素的研究报道较少。本文着重研究了在西北干旱和半干旱气候和土壤条件下, 氧化乐果的降解规律及微生物、光照、有机肥等因素对其降解过程的影响, 为该农药在兰州及相似地区合理使用提供科学依据。

1 实验设计

1.1 试剂药品

收稿日期: 2000 – 10 – 30

作者简介: 许宝泉(1964—), 男, 甘肃省环境保护研究所高级工程师, 兰州大学生命科学院在读博士。

氧化乐果为市售 40% 乳剂; 氧化乐果标准溶液, 为天津农药研究所制, 浓度为 1 mg · mL⁻¹。仪器为日本岛津 – GC – 6A 气相色谱仪。

1.2 实验内容

1.2.1 微生物和光照对氧化乐果降解的影响

取 300 mL 的三角瓶 45 个, 每瓶装入风干的耕种灌淤土(土壤和有机肥之比为 2: 1) 100 g, 喷入 45 mL 的水。分为 3 组, 每组 15 个, 作以下处理。A 组: 灭菌, 照光处理; B 组: 未灭菌, 照光处理; C 组: 灭菌, 暗处理。处理后的土壤分别喷入 1.5 mL、稀释 1 000 倍的氧化乐果。在喷药后 1 h(起始浓度)、3 d、7 d、14 d、21 d 分别取样测定氧化乐果在土壤中的残留量。取样时每组随机取 3 瓶土样, 混匀后, 用方格法取一定的样品用于测定。灭菌条件 110 ℃、15 MPa、30 min。

1.2.2 不同类型的土壤中氧化乐果的降解

用盆栽实验法, 取口径大于 50 cm 的花盆 12 个, 分为 2 组, 每组 6 个分别装入耕种灌淤土和自然灰钙

土(土壤和有机肥之比为 2:1),每盆种植小辣椒幼苗 3—5 株,定期浇水培肥,当小辣椒长成结果后,喷施稀释倍数为 1 000 倍的氧化乐果。在喷施 1 h 后采 1 次土样,为起始残留浓度(0 d),以后在第 1、3、6、10、17、24 d 分别取土样进行残留量的测定。取样方法,在每一花盆中随机取样(取样深度 20 cm)后混匀,用于测定。

1.2.3 土壤有机肥含量对氧化乐果降解的影响

用盆栽法,取口径大于 50 cm 的花盆 15 个,分为 3 组,每组 5 个,分别装入不同比例的耕种灌淤土,土壤和有机肥之比分别为:3:1(低)、2:1(中)、1:3(高)。每盆种植小辣椒幼苗 3—5 株,在小辣椒成长结果后,喷施稀释倍数为 1 000 倍的氧化乐果,喷药 1 h 后取第 1 次样,作为起始残留浓度(0 d)以后,分别在每 1、3、6、10、17、24 d 取土样,进行氧化乐果残留量的测定。取样方法同 1.2.2。

1.2.4 氧化乐果在大田自然条件下的残留与降解

大田实验是在兰州市安宁区十里店乡农科站内进行,土壤为耕种灌淤土。种植小辣椒,按菜农种植习惯进行田间操作管理。在小辣椒结果后喷施稀释倍数为 1 000 倍的氧化乐果,喷药 1 次,采样时间及方法同 1.2.2。

1.3 土壤样品中农药残留量的测定

1.3.1 样品的前处理

取土样 15 g 两份,一份用来测定土壤含水量,另一份作以下处理:将土样装入三角瓶中加 50—60 mL 的丙酮和石油醚(1:1),混匀、静置过夜,然后振荡 2 h 后过滤,用丙酮冲洗 3 次,滤液加 2%—4% 硫酸钠和石油醚后用分液漏斗分离,水层弃去,石油醚层用无水硫酸钠过滤,在旋转浓缩器中浓缩,定容至 5 mL,用于气相色谱测定。

1.3.2 色谱条件

岛津 GC—6A 气相色谱仪,检测器 FID,色谱柱 2 m OV—17+EGA,柱温 150 ℃,检测室温度 250 ℃,汽化室温度 250 ℃,载气流量(mL·min⁻¹):N₂ 50、H₂ 60、Air 60,衰减 10×23,纸速 8 mm·min⁻¹,进样量 2μL。该法回收率达 90%,变异系数 39%,检测限为 2.5×10⁻⁴μg。氧化乐果的色谱图见图 1。

2 氧化乐果降解模式

氧化乐果在土壤中的降解遵循一级动力学反应模式 $Y = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$,其中:Y 为 t 时刻农药的残留量(mg·kg⁻¹);C₀ 为农药的理论原始残留量 (mg·kg⁻¹);K 为

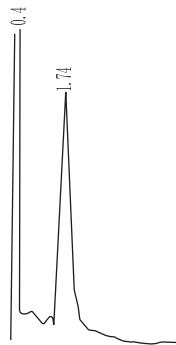


图 1 氧化乐果色谱图

Figure 1 Gas-Chromatograms for omethoate

降解系数。本文引入参数 τ , $\tau = -\frac{1}{K}$, 即方程可写为

$Y = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, τ 值反映了残留量衰减的快慢, τ 愈小衰减愈快,当 $t = 5\tau$ 时, $Y = C_0 e^{-5} = 0.007 C_0$, 因此当 $t = 5\tau$ 时可认为残留量 Y 已基本衰减完毕。

3 结果讨论

3.1 氧化乐果的微生物降解和光解

表 1 是氧化乐果经 3 种方法处理后的实验结果。

表 1 氧化乐果的光解和微生物降解实验结果
Table 1 Photo- and microbial degradations of omethoate

处理	方程	相关系数	半衰期 $T_{0.5}$	τ	P
A 光照、灭菌	$Y = 6.6477e^{-0.0337t}$	0.8942	20.6	$29.7 \leq 0.01$	
B 光照、未灭菌	$Y = 7.6752e^{-0.517t}$	0.9999	1.34	$1.93 \leq 0.01$	
C 暗、灭菌	$Y = 7.2860e^{-0.0357t}$	0.9645	19.7	$28.5 \leq 0.01$	

通过 A、B 二组的比较,可以看出微生物对氧化乐果降解的影响,通过 A、C 比较可以看出光照的影响。表中的 3 组实验结果有很好的相关性,相关系数均达到显著水平($P \leq 0.01$)。

实验结果表明,氧化乐果的微生物降解作用十分强烈,在未灭菌的土壤中氧化乐果的降解作用十分迅速,半衰期只有 1.34 d,通过 τ 值计算可知需 1.93 d 就可降解完毕,而在灭菌的土壤中半衰期为 20.6 d,需 29.9 d 才可降解完毕。与此相比,光照对氧化乐果的降解作用影响十分微弱,通过 A、C 二组实验比较,半衰期分别为 20.6 d 和 19.7 d,相差无几。这也可能与照射的光波类型有关,一般能量高的光线对农药的分解有促进作用,本实验是在三角瓶中进行,又在室内光照,高能量的光线(如紫外线)无法透过,低能量的光线(如红外线)对氧化乐果的降解作用影响不大。这和我们研究的三氯杀螨醇的光降解^[1]不同,在同样的条件下,透过的低能量的光线对三氯杀螨醇的降解有十分显著的促进作用。由此可以认为,氧化乐果的微生物

降解作用要大于光解作用。氧化乐果在土壤中以微生物降解为主。

3.2 有机肥对氧化乐果降解的影响

表 2 是在 3 种不同有机肥配比的土壤条件下,氧化乐果的降解实验结果。

表 2 土壤有机肥对氧化乐果降解影响实验结果
Table 2 Effects of manure mixed into soil on degradation of omethoate

编号	土肥	方程	相关系数	半衰期	$T_{0.5}$	τ	P
1	3: 1	$Y = 0.254\ 5e^{-0.1156\ t}$	- 0.948 3	6. 0	8. 6	≤ 0.01	
2	1: 2	$Y = 0.240\ 6e^{-0.1575\ t}$	- 0.989 3	4. 4	6. 2	≤ 0.01	
3	1: 3	$Y = 0.293\ 5e^{-0.2241\ t}$	- 0.985 9	3. 1	4. 5	≤ 0.01	

表 2 中 3 种实验所获得的降解方程都有极显著的相关性,显著水平均为 $P \leq 0.01$ 。实验表明,随着土壤中有有机肥含量的增加,氧化乐果的降解速度加快,半衰期缩短,其半衰期分别为 6.0、4.4 和 3.1d,说明土壤中有有机肥含量的增加,促进了氧化乐果的降解。这和氧化乐果的微生物降解作用强有很大关系,因为土壤有机肥增加,有利于增加土壤中微生物种群的数量和生物活性,加强了对氧化乐果的生物降解作用。相对来说有机质的吸附作用影响较小^[2],土壤有机质对农药有吸附作用,这会减缓农药的降解和淋失。

3.3 不同类型土壤中氧化乐果的降解作用

实验用的两种土壤分别取自安宁区的耕种灌淤土和北山的自然淡灰钙土,两种土壤的物化性质见表 3。

表 3 两种土壤物化性质的比较
Table 3 Comparison of physical and chemical properties for 2 soils

土壤类型	pH	有机质/%	阴离子代换量	粒径 $\leq 0.002\text{ mm}$
			$\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	颗粒含量/%
耕种灌淤土	8.5	1.70	10.7	10.14
自然淡灰钙土	8.4	0.84	6.7	19.64

两种土壤的 pH 相近,但其它 3 种指标都有较大的差别。氧化乐果在两种土壤中的降解方程见表 4。

由表 4 可见,氧化乐果在耕种灌淤土中的降解速度快于淡灰钙土,前者半衰期为 4.4 d,约 6.4 d 降解完毕;后者半衰期 7.6 d,约需 11.2 d 降解完毕。这是因为耕种灌淤土由于耕作时间悠久,熟化程度较高,其中的微生物种群,无论在数量上或活性上都要比自然的淡灰钙土为高,氧化乐果的降解作用快,这和氧化乐果的微生物降解作用强是相吻合的。

表 4 不同土壤类型中氧化乐果的降解方程
Table 4 Equations for degradation of omethoate in different soils

土壤类型	方程	相关性	半衰期	$T_{0.5}$	τ	P
灌淤土	$Y = 0.240 6e^{-0.157 5 t}$	-0.989 3	4.4	6.4	$P \leq 0.01$	
淡灰钙土	$Y = 0.211 9e^{-0.089 4 t}$	-0.815 3	7.6	11.2	$P \leq 0.05$	

3.4 氧化乐果在田间自然条件下的降解

实验土壤为耕种灌淤土,pH 值为 8.5,有机质含量为 1.42%,实验时间为 7 月 21 日至 8 月 14 日,平均气温 26℃,最高温度 34℃,最低温度 12℃。表 5 是氧化乐果在田间土壤中的残留量和降解率。

由表 5 可见,氧化乐果在第 3 d 时降解了 54.9%,17 d 时已降解了 99.6%,24 d 以后再检测不出氧化乐果的残留量。其在田间土壤中降解过程的动力学一级反应模式为 $Y = 2.223 1e^{-0.324 5 t}$,相关系数 $R = -0.993 7$,显著水平为 $P \leq 0.01$ 。由回归方程可计算出其半衰期 $T_{0.5} = 2.1\text{ d}$ 。可见氧化乐果在田间土壤中的降解速度是非常快的,2—3 d 时已降解一半,17 d 时降解基本完毕(按实际残留量),这在我们所研究的 4 种农药中是最快的,因此,可以说氧化乐果是一种低残留的农药。

表 5 氧化乐果在田间土壤中的残留量和降解率
Table 5 Residues and degradation rates of omethoate in fields

时间/d	0	1	3	6	10	17	20
残留浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	1.957	1.494	0.890	0.299	0.134	0.007	0
降解率/%	0	23.7	54.2	84.7	93.2	99.6	100

4 小结

经室内模拟、室外盆栽和大田实验,得出氧化乐果是一种降解速率较快的低残留农药,在自然条件下的田间土壤中的半衰期只有 2—3 d。影响氧化乐果在土壤中降解的主要因素是土壤微生物,即土壤微生物对氧化乐果的降解具有较强的促进作用,而能量较低的光线对氧化乐果降解的影响作用较小。正由于此,增加土壤中的有机肥含量将有助于提高其降解速率。

参考文献:

[1] 许宝泉,孔致祥,等. 三氯杀螨醇在兰州地区蔬菜土壤中的降解动态的研究[J]. 甘肃环境保护与监测,1997,10(4):4-7.
[2] 郑 重. 农药的微生物降解[J]. 环境科学,1987,11(2):68-71.