

碘甲磺隆钠在土壤中的降解动态研究

唐美珍, 郭正元, 袁 敏, 杨仁斌

(湖南农业大学 农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘 要:采用室内模拟试验方法,研究了不同环境条件下碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解动态。结果表明,碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解以微生物降解为主,化学降解和光降解为辅,其降解速率与土壤含水量呈正相关,与 pH 值呈负相关,碘甲磺隆钠盐在红壤中降解最快,在河潮土中降解最慢,在紫泥土中介于两者之间。

关键词:碘甲磺隆钠盐; 土壤; 降解

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)04-0724-04

Degradation Dynamics of Iodosulfuron-methyl-sodium in Soils

TANG Mei-zhen, GUO Zheng-yuan, YUAN Min, YANG Ren-bin

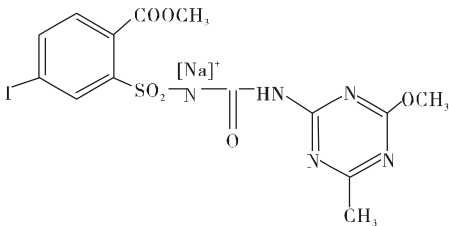
(Institute of Agro-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The degradation trends of iodosulfuron-methyl-sodium were studied under various environment conditions by stimulating methods in laboratory. The results showed that iodosulfuron-methyl-sodium was mainly degraded by soil microorganisms in soil, the chemical and photo degradation were subsidiary. The degradation rate of iodosulfuron-methyl-sodium showed a positive correlation with soil moisture content but a negative correlation with soil pH. The higher of soil moisture content, the faster degradation of iodosulfuron-methyl-sodium; the higher of soil pH, the slower degradation of iodosulfuron-methyl-sodium. The dissipation rate of iodosulfuron-methyl-sodium was fastest in red soil, lowest in river tidal soil, and intermediate in purple soil.

Keywords: iodosulfuron-methyl-sodium; degradation; soil

土壤是农药在环境中的“储藏库”,又是农药在环境中的“集散地”^[1]。农药在土壤中的残留及消解动态,以及其对土壤中无脊椎动物、植物、微生物的影响,都是关系到农药污染环境的重要问题^[2]。研究农药在不同环境条件下(如温度、湿度、pH 值、微生物等)的降解,再结合田间实际降雨量、温度等因素建立数学模型,可以预测农药残留动态及对环境的影响,因此研究农药在不同环境条件下的降解是很有必要的^[3,4]。

碘甲磺隆钠盐是近年来新开发的一种低毒磺酰脲类除草剂,其英文通用名称: iodosulfuron-methyl-sodium; 其化学名称(IUPAC): 甲基-4-碘基-2-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-二嗪-2-基) 脲基磺酰基苯甲酸酯,钠盐; 分子式: C₁₄H₁₃N₅NaO₆S; 分子量: 529.3; 结构式



本文主要研究了碘甲磺隆钠盐在不同环境条件下的降解,为合理安全地使用和开发碘甲磺隆钠盐提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 农药与试剂

碘甲磺隆钠盐标准品(含量>98.0%)由法国安万特作物科学公司提供,甲醇(光谱纯),二氯甲烷、无水硫酸钠等均为分析纯。

1.1.2 土样

选择没有施用过碘甲磺隆钠盐的田块采样,土柱

收稿日期: 2004-10-09

基金项目: 农业部下达的中法合作项目(NC20021406)

作者简介: 唐美珍(1978—),女,湖南株洲人,湖南农业大学在读硕士研究生,主要从事农药环境安全行为及检测技术方面的研究。

E-mail: tangmeizhen7808@yahoo.com.cn

法采集表层(0~20 cm)土,经风干、除杂、磨碎,过 20 目筛。按参考文献[5]介绍的方法测定土壤的基本理化性质,见表 1。

表 1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil samples						
土壤	采样地	微生物量 /mg·kg ⁻¹	有机质 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	pH H ₂ O	质地
红壤	湖南农大	234.6	32.0	7.3	5.14	砂壤土
河潮土	湖南长沙县	187.1	29.3	9.1	6.84	壤土
紫泥土	湖南衡山县	201.8	34.5	15.8	4.41	粘壤土

1.2 试验内容

1.2.1 微生物和光照对碘甲磺隆钠盐降解的影响

称取红壤样品 60 份,每份 20g,分别装入具塞三角瓶中。将样品分成 3 组(每组 20 份),并编号为 A、B、C。其中 A 组作灭菌、照光处理;B 组作灭菌、暗处理;C 组作未灭菌、暗处理。3 组样品加入一定量的碘甲磺隆钠盐标准溶液,使土壤中碘甲磺隆钠盐浓度为 5 mg·kg⁻¹,充分混匀,待溶剂挥发后,加蒸馏水湿润土壤(使土壤含水量为其饱和含水量的 50%左右)。样品于温度 25 ℃±1 ℃下培养,于培养后第 0、3、7、14、21 d 采样测定。

1.2.2 不同类型土壤对碘甲磺隆钠盐降解的影响

分别称取 3 种土壤样品各 20 份,每份 20 g,分别装入具塞三角瓶中。加入一定量的碘甲磺隆钠盐标准溶液,使土壤中碘甲磺隆钠盐浓度为 5 mg·kg⁻¹,充分混匀,待溶剂挥发后,加蒸馏水湿润土壤(使土壤含水量为其饱和含水量的 50%左右)。样品于 25 ℃±1 ℃下培养,于培养后第 0、3、7、14、21 d 采样测定。

1.2.3 不同土壤含水量对碘甲磺隆钠盐降解的影响

称取红壤样品 60 份,每份 20g,分别装入具塞三角瓶中。将样品分成 3 组(每组 20 份),并编号为 A、B、C。加入一定量的碘甲磺隆钠盐标准溶液,使土壤中碘甲磺隆钠盐浓度为 5 mg·kg⁻¹,充分混匀,待溶剂挥发后,用蒸馏水调节土壤含水量为其饱和含水量的 25%、50%、75%。3 组样品于 25 ℃±1 ℃下培养,于培养后第 0、3、7、14、21 d 采样测定。

1.2.4 不同土壤 pH 值对碘甲磺隆钠盐降解的影响

称取红壤样品 60 份,每份 20 g,分别装入具塞三角瓶中。按加入石灰的量将样品分成 3 组(每组 20 份),并编号为 A、B、C。A 组不加石灰作对照;B 组每份加石灰 0.05 g(2 500 mg·kg⁻¹),C 组每份加石灰 0.1 g(5 000 mg·kg⁻¹),充分混匀,然后向各瓶中加入一定量的碘甲磺隆钠盐标准溶液,使土壤中碘甲磺隆钠盐浓度为 5 mg·kg⁻¹,充分混匀,待溶剂挥发后,加蒸馏

水湿润土壤(使土壤含水量为其饱和含水量的 50%左右)。样品于 25 ℃±1 ℃下培养,于培养后第 0、3、7、14、21 d 采样测定。

1.3 土壤样品中碘甲磺隆钠盐残留量的测定

1.3.1 样品前处理

将装有 20 g 土壤样品的具塞三角瓶中加入 40ml 二氯甲烷,振荡提取 1 h,抽滤,滤渣用 3×10 mL 的二氯甲烷洗涤,滤液经浓缩至干,用甲醇定容至 10 mL, HPLC 检测。

1.3.2 色谱条件

HP1100 高效液相色谱仪,C₁₈ 色谱柱,紫外检测器,甲醇:水=55:45;流速 0.25 mL·min⁻¹;检测波长 235 nm;柱温 35 ℃。

2 结果与讨论

2.1 微生物和光照对碘甲磺隆钠盐降解的影响

农药在土壤中降解速率的快慢,影响农药在环境中的持久性、有效性与危害性。农药在土壤中的降解包括微生物降解、化学降解和地表光降解。从表 2 和图 1 可以看出,碘甲磺隆钠盐的微生物降解作用十分强烈,在未灭菌的土壤中碘甲磺隆钠盐的降解十分迅速,半衰期只有 6.0 d,而在灭菌的土壤中半衰期为 15.3 d。光照对碘甲磺隆钠盐的降解虽然有一定的影响,但相对微生物,其影响就比较微弱,试验表明,其半衰期为 9.4 d。本试验所用的光照强度较强,为 3×10⁴ lx,接近夏季正午太阳光的强度,且光照时间为 24 h 连续光照。由此可以认为,碘甲磺隆钠盐的微生物降解作用大于光解作用。碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解以微生物降解为主,化学水解和地表光降解为辅。

2.2 不同类型土壤对碘甲磺隆钠盐降解的影响

农药的降解与土壤的质地、pH 值等有关关系。在同样的条件下,不同土壤中碘甲磺隆钠盐的降解速率不同。从图 2 可以看出,碘甲磺隆钠在红壤中降解最快,半衰期最短,仅为 6.0 d;其次是紫泥土,其降解半衰期为 10.4 d;河潮土中最慢,半衰期长达 23.9 d。磺酰脲类除草剂在土壤中的降解主要为非酶化学水解和

表 2 微生物和光照影响下碘甲磺隆钠盐的降解

Table 1 Equation of degradation, T _{1/2} and R values of iodosulfuron-methyl-sodium under the effect of microorganism and illumination			
处理	方程	相关系数 r	半衰期 T _{1/2} /d
A 暗、未灭菌	C=4.283 0e ^{-0.11159 t}	-0.994 1	6.0
B 暗、灭菌	C=4.914 4e ^{-0.0453 t}	-0.980 5	15.3
C 光照、灭菌	C=4.178 9e ^{-0.0740 t}	-0.984 3	9.4

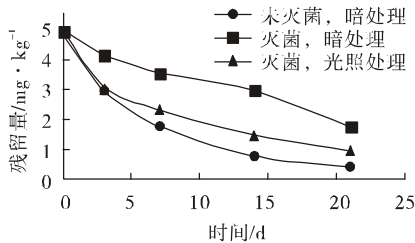


图 1 微生物和光照对碘甲磺隆钠盐降解的影响
Figure1 Effects of microorganism and illumination on degradation of iodosulfuron-methyl-sodium

酶解(微生物分解)方式,土壤 pH 值和微生物是其主要的影响因子。室内及田间试验结果表明,磺酰脲类除草剂在土壤中的降解速度随基质 pH 值的降低而加快。在本研究所得的结果正好与该结论相吻合。在酸性土壤(红壤和紫泥土)中,碘甲磺隆钠降解比较迅速,在河潮土中随着土壤 pH 值的升高及土壤微生物量的减少,其降解速率也减慢。红壤和紫泥土的 pH 值相差不是很大,但红壤中微生物量比紫泥土要高。同时,紫泥土的有机质含量及交换量都比红壤中要高,有机质中含有大量的吸附活性官能团,如羟基、酚羟基、羰基、乙醇羟基和甲基等,当农药进入土壤后,农药就更多的被土壤中的腐植酸所吸附,而且碘甲磺隆钠盐作为一种钠盐类化合物,进入土壤后容易离子化,因此容易与粘土矿物或腐殖质发生阳离子交换吸附。当碘甲磺隆钠盐更多的被土壤吸附之后,其生物活性和微生物对它的降解性能都会被减弱。所以碘甲磺隆钠盐在红壤中的降解速率稍微要比紫泥土快些。这也证实了本试验中前面 2.1 所得的结论,即碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解以微生物降解为主。经回归分析得降解方程为:

红壤	$C=4.283\ 0e^{-0.115\ 9t}$	$r=-0.994\ 1$
河潮土	$C=4.807\ 5e^{-0.029\ 0t}$	$r=-0.971\ 1$
紫泥土	$C=4.634\ 1e^{-0.066\ 6t}$	$r=-0.986\ 4$

2.3 不同土壤含水量对碘甲磺隆钠盐降解的影响

土壤湿度是影响农药降解的重要因素,通过改变土壤的孔隙度、土壤通气状况及氧化还原电位而对农药产生影响。从表 2 和图 3 可以看出,土壤含水量的高低对碘甲磺隆钠盐的降解速率有明显的影响。含水量越高,碘甲磺隆钠盐在土壤中降解越快,反之则降解越慢。当含水量为土壤饱和含水量的 25%时,碘甲磺隆钠盐降解比较缓慢,半衰期长达 15.1 d,随着含水量的增加,其降解速率加快,半衰期缩短。当含水量为土壤饱和含水量的 50%和 75%时,碘甲磺隆钠盐在土壤中降解迅速,半衰期仅为 6.0 d 和 3.1 d。其中

可能的原因,土壤含水量的增加,有利于土壤微生物活动及酶活性的发挥。而 Bos 等提出,随着土壤含水量的增加,土壤水相中农药的浓度、活度以及吸附表面积下降,故被土壤组分吸附的农药减少,在一定程度上有利于农药在土壤的降解。同时还说明碘甲磺隆钠盐的降解以厌氧和兼氧性微生物的作用为主。这与孙丙耀^[6]等报道的土壤湿度对磺酰脲类除草剂的影响结果相一致。回归分析表明,土壤中碘甲磺隆钠盐的残留量随时间的变化符合一级反应动力学方程,其结果见表 2。

2.4 不同土壤 pH 值对碘甲磺隆钠盐降解的影响

向土壤中施石灰,使土壤的 pH 值升高,从而改变土壤的酸性环境是改善土壤的一种常见方法。而环境的酸度是影响农药降解的重要因素之一。试验结果表明,施入石灰量增多,土壤 pH 值随着升高,碘甲磺隆钠盐的降解则减慢。在不施入石灰的土壤 (pH=5.14)中,碘甲磺隆钠盐降解迅速,半衰期为 6.0 d;当施入石灰量为 2 500 mg·kg⁻¹ (pH=7.29)时,碘甲磺隆

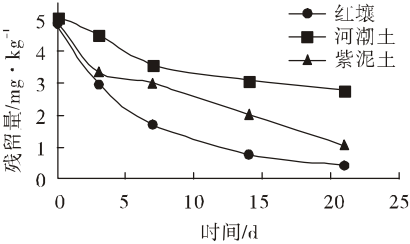


图 2 碘甲磺隆钠盐在不同类型土壤中的降解
Figure 2 Degradation of iodosulfuron-methyl-sodium in different soils

表 2 不同土壤含水量下碘甲磺隆钠盐的降解

Table 2 Equation of degradation, T1/2 and R values of iodosulfuron-methyl-sodium under different soil moistures			
土壤饱和含水量的倍数	降解方程	半衰期 T _{1/2} /d	相关系数 r 值
0.25	$C=4.305\ 4e^{-0.043\ 5t}$	15.9	-0.971\ 7
0.50	$C=4.283\ 0e^{-0.115\ 9t}$	6.0	-0.994\ 1
0.75	$C=5.858\ 9e^{-0.225\ 3t}$	3.1	-0.974\ 8

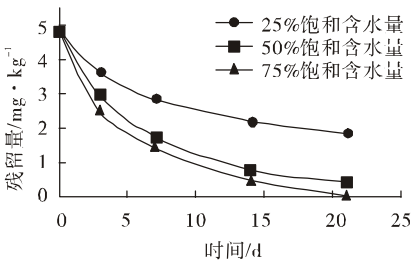


图 3 土壤含水量对碘甲磺隆钠盐降解的影响
Figure 3 Influence of soil moisture on degradation of iodosulfuron-methyl-sodium

钠盐降解速率减慢,半衰期延长至 15.6 d;当施入石灰量为 $5\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{pH}=9.42$) 时,碘甲磺隆钠盐降解缓慢,半衰期长达 25.1 d。这与姚东瑞^[7]等的结果相一致,即磺酰脲类除草剂在酸性土壤中比在碱性土壤中降解迅速。其中可能的原因是,碘甲磺隆钠盐是一种钠盐类化合物,属于磺酰脲类除草剂,是一种弱酸性除草剂,在中性或碱性条件下,碘甲磺隆钠盐进入土壤后主要以阴离子型的方式存在,对土壤的水解不敏感;同时,在碱性条件下,碘甲磺隆钠盐进入土壤中离子化后,形成稳定的盐类,因此难以降解。同时,土壤中各种微生物都有其最适宜于活动的 pH 范围,土壤环境 pH 值过低(<5.5)或过高(>8.5),对一般的微生物都不大适应。例如大多数细菌活动的最适 pH 一般在中性附近 ($\text{pH}6.5\sim7.5$),而真菌最适于酸性条件下 ($\text{pH}3\sim6$) 活动。所以过碱性的条件,不利于微生物的活动,因此碘甲磺隆钠盐的降解也就减慢。不同土壤 pH 值状况下,碘甲磺隆钠盐在红壤中的动态消解曲线如图 4,经回归分析得降解方程为:

石灰量 $0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $C=4.283\,0\text{e}^{-0.1159t}$ $r=-0.994\,1$

石灰量 $2\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $C=4.719\,6\text{e}^{-0.0443t}$ $r=-0.984\,1$

石灰量 $5\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $C=4.988\,5\text{e}^{-0.0276t}$ $r=-0.990\,8$

3 小结

pH 值、湿度、土壤类型、微生物等与农药在土壤中的降解速度有密切关系。碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解速度也受到这些因素的影响。碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解以微生物降解为主,化学降解和光降解为辅。随着湿度的加大,碘甲磺隆钠盐的降解速度也越

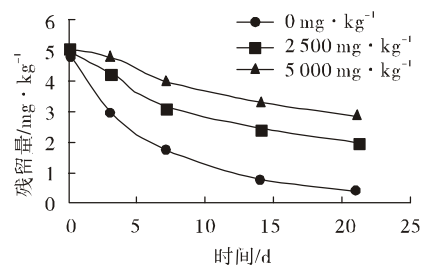


图4 土壤 pH 值对碘甲磺隆钠盐降解的影响

Figure 4 Effects of soil pH on degradation of iodosulfuron-methyl-sodium

来越快。pH 值对碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解速度影响也很大,碘甲磺隆钠盐同其他磺酰脲类除草剂一样,在酸性条件下不稳定,易于降解,在碱性条件下稳定,难降解。碘甲磺隆钠盐在红壤中降解最快,紫泥土中次之,在河潮土中降解最慢。

参考文献:

- [1] 杨佩芝,张爱云,蔡道基. 农药在土壤中的降解[J]. 农村生态环境, 1987,(3):15-18.
- [2] 吴春先,吕 潇,慕 卫,等. 环境条件和微生物对灭线磷降解的影响[J]. 农药学报,2002,4(1):45-51.
- [3] 马庆立,戚澄九. 数学模式在农业环境保护中的应用-土壤中农药降解的定量预测[J]. 国外农业环境保护,1989,4:18-22.
- [4] 王玉杰. 农药残留预测模型的可靠性分析[J]. 植物保护学报,1999,26(4):363-366.
- [5] 鲍士旦. 土壤农化分析(第三版)[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- [6] 孙丙耀,叶建强,黄建中,等. 磺酰脲类除草剂在土壤中的行为[J]. 农药译丛,1996,18(2):35-39.
- [7] 姚东瑞,陈 杰,宋小玲. 磺酰脲类除草剂残留与降解研究进展[J]. 农药,1997,36(7):32-37.