

不同土壤中苯噻草胺的微生物降解

张承东, 韩朔睽, 卢 颖

(南京大学环境科学与工程系污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘 要: 研究了除草剂苯噻草胺在不同土壤中的降解。结果表明, 有机质含量低的土壤中微生物降解是其消失的主要因素, 有机质含量高的黑土中吸附结合是其消失的主要因素。水田条件下苯噻草胺消失速率比旱田条件下快, 但消失类型不同。被吸附的农药在解吸前不参与微生物降解, 土壤有机质含量影响苯噻草胺的实际降解速率。提出反 S 型函数模型更好地拟合农药在土壤中的消失动态。

关键词: 苯噻草胺; 微生物降解; 土壤

中图分类号: X172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)03 – 0152 – 03

Degradation of Mefenacet in Different Soils

ZHANG Cheng-dong, HAN Shuo-kui, LU Ying

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Department of Environment Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093 China)

Abstract: The dissipation of mefenacet was studied in different soils. The results showed that in the soil with less organic matter, microbial degradation was the main factor for the disappearance of mefenacet, while in the soil with more organic matter, adsorption was the main factor. Mefenacet disappeared more quickly in paddy soil than in glebe, revealing that its disappearing processes were different. It has been also indicated by the present test that mefenacet that had been adsorbed was not degraded by desorption. The actual dissipation rate was influenced by the content of organic matter in soil. In this research, it was indicated that the function of anti – S more exactly fit the degradation dynamics of mefenacet than does traditional first order dynamic.

Keywords: mefenacet; microbial degradation; soil

苯噻草胺(mefenacet)系稻田高活性杀稗剂,是目前在日本移栽稻田使用面积最大的除草剂品种。随着丁草胺、二氯喹啉等除稗剂在我国大量使用所暴露出的问题,作为替代产品苯噻草胺具有在水层中分散性好、不水解、施药适期长等特点,对萌芽至三叶期稗草均有效,正在我国逐步推广使用。

关于苯噻草胺的田间持留及药效等国内外已有较多报道, Hirahara^[1] 等研究了随温度、pH 变化苯噻草胺在果实、环境中的残留; Shigehisa^[2] 等利用虾对苯噻草胺进行生物监测, 还有它对藻毒性^[3]、生物活性与应用技术^[4]等,但对于苯噻草胺在不同土壤条件下的持留、降解等行为研究很少。本研究在控制条件下, 苯噻草胺在不同土壤中的微生物降解性能, 并对降解动力学过程进行精确拟合, 为苯噻草胺的环境安全性评价提供依据。

收稿日期: 2000 – 07 – 09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目

作者简介: 张承东(1976—), 女, 南京大学环境科学与工程系硕士研究生。

1 材料与方法

1.1 试验材料

苯噻草胺纯品, 称取 5 mg 溶于 250 mL 甲醇中。
被试土壤: 黄棕壤、黄潮土、黑土。土壤样品经风干磨碎后过 80 目筛备用, 其基本理化性质见表 1。

表 1 被试土壤的基本理化性质				
Table 1 Physical and chemical properties of the soil studied				
土壤名称	采样地点	pH (水: 土 = 1: 1)	有机质含量 / %	粘粒含量 / % (<0. 002 mm)
黄棕壤	江苏南京	7. 10	27. 39	30. 1
黄潮土	河南封丘	7. 95	27. 35	10. 9
黑土	黑龙江五大连池	7. 80	3. 24	27. 2

1.2 试验方法

1.2.1 不同土壤对农药降解的影响

设置黄棕壤、黄潮土、黑土 3 个试验组, 每组 10 份样品。称上述土壤 10 g 分置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 5 mL20 mg · L⁻¹ 的苯噻草胺甲醇液, 待溶剂挥发后充分混匀。模拟湿润条件下的旱田状况, 加蒸馏水

调节土壤水分至饱和含水量的 60%^[5]。以后每隔一星期加水 1 mL, 维持含水量不变。置于 25 ℃ 避光恒温培养。定期测定 1 份土壤样品中苯噻草胺的浓度。同时设置灭菌对照组, 灭菌土壤于 160 ℃ 干热灭菌 4 h。

1.2.2 外加碳源对降解农药的影响

另设置一组黄棕壤试验, 除同上操作加入苯噻草胺混匀外, 另加 1 mL 100 g · L⁻¹ 葡萄糖溶液^[6], 调节含水量至饱和含水量的 60%, 定期取样测定。

1.2.3 土壤的不同水分状况对农药降解的影响

对照上述模拟湿润条件下旱田中的降解试验, 设置淹水条件的一组黄棕壤试验。在 10 g 土壤中加入 25 mL 灭菌水配制的 3 mg · L⁻¹ 苯噻草胺水溶液, 于 25 ℃ 恒温培养, 定期取水样测定。

1.2.4 测试分析

被试土壤用 10 mL 正庚烷超声提取 45 min; 水样取 10 mL 加 3 mL 正庚烷萃取。以不加农药的土壤正庚烷萃取相为空白, 用 UV - 2201 紫外可见分光光度计于 218 nm 处测定吸收值。该超声萃取法有稳定的回收率, 并且有机相经高相液相色谱测定在 218 nm 下无降解产物干扰峰, 故采用紫外可见分光光度法测定苯噻草胺的降解动力学过程。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤中苯噻草胺降解动态

在控制条件下, 苯噻草胺在不同土壤中随时间的消失的动态曲线见图 1。

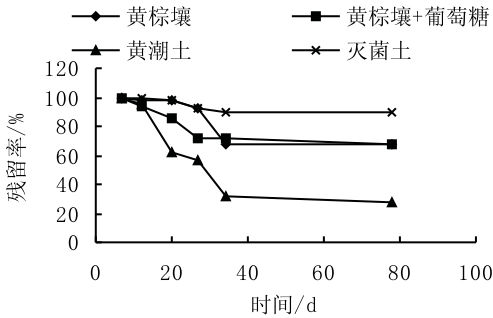


图 1 苯噻草胺在不同土壤中的降解

Figure 1 Degradation of the herbicide mefenacet in various soils

由图 1 可知, 与灭菌的黄棕壤相比, 在 80 d 的试验周期里苯噻草胺在未经灭菌的黄棕壤中浓度降低了 32%, 说明苯噻草胺在土壤中消失的主要原因是土壤微生物降解, 而不是挥发、土壤吸附或缓慢渗透。在微生物降解前期, 黄潮土中的苯噻草胺消失速率> 黄棕壤 + 葡萄糖> 黄棕壤。但黑土试验例外, 施药后 7 d 便测不出苯噻草胺, 表明当土壤有机质含量 (3.24%)

很高时, 吸附和与腐殖酸类物质的缩合在苯噻草胺的消失中起主导作用。与 N von Gotz^[7] 等人的研究一致, 农药在有机质含量高的土壤中消失速率加快。

外加碳源葡萄糖的加入对微生物的生长有刺激作用。在降解前期, 加有碳源的黄棕壤降解速率明显快于不加碳源的黄棕壤。但随着时间的推移, 加有碳源的黄棕壤较早地进入降解迟缓期, 半衰期变长, 速率减小。这可能是由于体系内暂时积累的降解产物抑制了微生物的酶与苯噻草胺结合的活性, 并且与农药局部浓度过低时微生物会优先利用外加碳源有关。

2.2 不同水分条件对苯噻草胺降解的影响

在淹水条件下, 苯噻草胺在黄棕壤中的降解速率明显快于旱田条件下的降解速率, 如图 2, 推测淹水的厌氧条件更有利于微生物对苯噻草胺的降解作用。

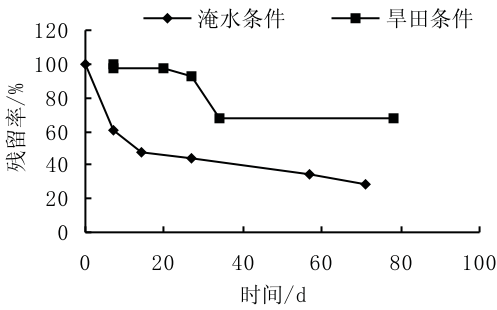


图 2 苯噻草胺在水田和旱田中降解
Figure 2 Degradation of the herbicide mefenacet in paddy and glebe soils

2.3 土壤吸附与降解

传统的一级动力学模型推导的表观降解速率常数 K , 实际上还包括了吸附、结合的作用, 而 P. Nkedi - kizza 等^[8] 推导的实际降解速率常数 K_1 排除了土壤水分和吸附的影响, 反映了农药在溶解状态下微生物实际降解的情况:

$$M = M_0 e^{-K_1 t}$$

$$K_1 = KR$$

$$R = 1 + K_d / \theta_w$$

式中: M 为给定时间土壤中农药的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; M_0 为给定时间土壤中农药的初始值; K 为表观降解速率常数; K_1 为实际降解速率常数 (d^{-1}); R 为滞留因子; K_d 为线性吸附常数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; θ_w 为土壤含水量。

本文根据我们测定的 K_d 值, 计算了苯噻草胺在不同土壤条件下的滞留因子 R , 表观和实际降解速率常数 K 和 K_1 , 见表 2。

苯噻草胺在黄潮土中的滞留因子大于黄棕壤和

表 2 不同土壤中的 K 和 K_i 值				
Table 2 K and K_i values of various soils				
土壤类型	$K_d/L \cdot kg^{-1}$	R	K/d^{-1}	K_i/d^{-1}
黄棕壤	1.12	5.48	$6.01E-3$	$3.30E-2$
黄棕壤 + 葡萄糖	1.12	5.48	$5.03E-3$	$2.76E-2$
黄潮土	3.83	19.15	$1.81E-2$	$3.47E-1$

黄棕壤 + 葡萄糖,表明苯噻草胺易在黄潮土中滞留。排除有机质吸附和土壤含水量的影响,黄棕壤、黄棕壤 + 葡萄糖和黄潮土的实际降解速率分别是表观降解速率的 5 倍、5.5 倍和 19 倍,表明被吸附的农药在解吸前未参与微生物降解,因而延缓了微生物的降解作用。黄潮土的实际降解速率分别是黄棕壤、黄棕壤 + 葡萄糖的 10 倍和 12.6 倍,可见微生物在黄潮土中的活性较高,这与黄潮土的有机质含量比黄棕壤高有关。

2.4 降解动力学过程的拟合

从苯噻草胺降解动力学可以看出,降解初期由于土壤微生物对农药有一适应的过程,所以曲线较平

表 3 两种动力学方程拟合参数

Table 3 Two fitted parameters of dynamics equation

土壤类型	$\ln y = a + bx$			$\ln y = a + bf(x)$				
	r	SE	$T_{1/2}/d$	m	θ	r	SE	$T_{1/2}/d$
黄棕壤	-0.82	0.12	115.3	29.5	2.2	0.99	0.02	173.7
黄棕壤 + 葡萄糖	-0.81	0.10	137.8	20.5	4.15	0.99	0.03	188.4
黄潮土	-0.87	0.29	38.5	18.8	7.4	0.97	0.15	46
水-土体系	-0.98	0.07	67.3	20.5	14	0.92	0.19	57.8

在模型 $\ln y = a + bf(x)$ 中,函数 $f(x)$ 中的参数 m 与降解初始的适应期有一定关系,适应期越长, m 越大。 θ 为一可调参数,用以修正该反 S 型函数的形状,即改变其非线性度。 θ 越大,曲线越陡峭,苯噻草胺降解速率变化越快。由表 3 可看出,黄潮土的 m 、 θ 值> 黄棕壤 + 葡萄糖> 黄棕壤,即有机质含量越高适应期越短,降解速率变化越快。

从两个模型推导的降解半衰期来看,由 $\ln y = a + bf(x)$ 模型计算的半衰期比传统一级动力学模型 $\ln y = a + bx$ 更符合实际情况。但水-土体系与旱田体系略有不同,我们推测可能由于苯噻草胺在两种土壤体系中的消失类型有所不同。

3 小结

3.1 微生物降解是苯噻草胺在黄潮土和黄棕壤中消失的主要因素,外加碳源并不能缩短苯噻草胺的降解半衰期。有机质含量很高的黑土,苯噻草胺与腐殖质的吸附缩合是其消失的主要原因。

3.2 水田条件下苯噻草胺降解速率快于旱田条件下降解速率,两者消失类型可能有所不同。

3.3 苯噻草胺在不同土壤中实际降解速率高于由传

缓。随着时间的推移,微生物利用农药的能力加强,同时体系内营养充足,促进微生物自身分裂和繁殖,个体数量增加,降解速率加快。进入降解后期,群落周围的农药局部浓度及微生物所需营养物质迅速降低,被土壤吸附的农药经过吸附—解吸—扩散作用到达微生物可及范围时才能被利用,因此导致降解速率逐渐减慢^[9]。整个降解曲线呈反 S 型,偏离了传统的一级反应动力学模型。我们发现在模型中引入反 S 型压缩函数能更真实地描述苯噻草胺降解过程。反 S 型压缩函数如下所示:

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{x-m}{\theta})}$$

通过拟合,苯噻草胺浓度的变化与时间具有很好的相关性。表 3 列出了传统一级反应动力学模型与新构模型的参数。

统的一级动力学模型导出的表观速率常数。被吸附的苯噻草胺在解吸前不参与微生物降解,土壤有机质含量影响苯噻草胺的实际降解速率。

3.4 引入反 S 型压缩函数的模型可以更好地拟合苯噻草胺在土壤中的降解动态。

参考文献:

[1] Hirahara, et al. *Japan J Toxicol Environ Health*, 1997, **43**(4): 221-229.
[2] Shigehisa, et al. Biomonitoring with shirimp to detect seasonal change in river water toxicity[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1998, **17**(4): 687-694.
[3] Cal Fedtke. Mode of action studies with mefenacet[J]. *Pesticide Science*, 1991, 31: 421-426.
[4] 耿贺利,等. 苯噻草胺的生物活性及应用技术研究[J]. *农药*, 1999, **38**(1): 15-18.
[5] 杨佩芝,等. 农药在土壤中的降解[J]. *农村生态环境*, 1987, (3): 15-18.
[6] Marjorie Aelion C, et al. Impact of land use on microbial transformation of atrazine[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, **28**(2): 683.
[7] N von Gotz, et al. Simulation of herbicide degradation in different soils by use of Pado-Transfer Function (PTF) and non-linear kinetics[J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(6): 1401-1407.
[8] Nkedi-kizza P, et al. Sorption, degradation, and mineralization of carbaryl in soils, for single-pesticide and multiple-pesticide systems[J]. *J Environ Quality*, 1988, (27): 1319-1323.
[9] 赵晓松,等. 五氯硝基苯在土壤中的降解[J], *农业环境保护*, 1999, **18**(6): 260-262.