

殷春涛,陈天明,崔立强,等. 典型土壤中除草剂甲基磺草酮降解特性研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(5):253-255.

典型土壤中除草剂甲基磺草酮降解特性研究

殷春涛^{1,2}, 陈天明², 崔立强², 马建永^{2,3}, 唐传国², 严金龙²

(1. 安徽理工大学地球与环境学院,安徽淮南 232001; 2. 盐城工学院环境科学与工程学院,江苏盐城 224051;

3. 江苏大学环境与安全工程学院,江苏镇江 212013)

摘要:农产品质量和安全是一项重要的民生问题,环境介质中农药的迁移、转化与降解行为已成为环境科学的重要议题。以除草剂甲基磺草酮为研究对象,进行了甲基磺草酮在 3 种典型土壤中的室内模拟降解试验和自然光照降解研究,以灭菌土壤为对照,详细分析了甲基磺草酮在土壤中降解和大自然光照降解的主要影响因素。结果表明,甲基磺草酮在 3 种供试土壤中的光照降解速率依次为宜兴水稻土 > 淮南水稻土 > 盐城盐碱土,其不灭菌降解半衰期分别为 12.16、27.73、34.68 d,灭菌降解半衰期分别为 38.51、86.64、138.63 d,光照半衰期为 8.56、18.73、25.67 d,所有降解均遵循一级动力学方程。与灭菌对比,非灭菌土壤明显具有较快的降解速率,说明土壤中微生物是甲基磺草酮降解的重要影响因素之一;同时,自然光照对甲基磺草酮的降解有一定的促进作用。土壤理化性质一定程度上影响了土壤微生物活性和群落结构,最终影响除草剂在土壤中的降解行为。

关键词:甲基磺草酮;土壤降解;光解;除草剂

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)05-0253-03

土壤是农药在环境中的贮藏库,也是其向水、大气等其他环境介质转移的集散地。农药在农业生产中发挥越来越重要的作用,具有省工、快速、彻底、经济、高效等优点的同时,也存在着诸多问题^[1]。农药不论以何种方式施用,都会直接或间接地进入土壤,农药在土壤中的残留消解动态是关系到农药污染环境的重要问题。有机农药进入土壤后通过各种途径进行迁移转化,如挥发、扩散、吸附、生物降解、光解、水解、化学氧化等^[2],农药在土壤中的降解特性是关系到农药污染环境的重要因素。

甲基磺草酮^[3]的英文通用名为 Mesotrione,商品名为 Calisto,是 Zenca 农化公司开发的新三酮类用于玉米田苗前和苗后的广谱选择性除草剂,其化学名称为 2-(4-甲磺酰基-2-硝基-苯甲酰基)环己烷-1,3-二酮,可有效防治主要的阔叶草和一些禾本科杂草,其结构式如图 1 所示。

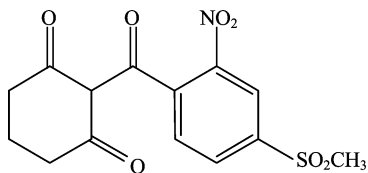


图1 甲基磺草酮化学结构式

目前,国内外有关甲基磺草酮降解行为的文献报道较

少^[4],有关其环境行为特性及其机制的研究尚未见报道。本研究参照《化学农药环境安全评价试验准则》的要求,通过室内和室外模拟试验,较为系统地进行甲基磺草酮在环境中的降解特性研究,包括土壤降解(灭菌土壤和不灭菌土壤)、光解,并对相关的影响因素进行分析探讨,为深入评价甲基磺草酮在环境中的安全性与合理施用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甲基磺草酮(纯度 98.2%,由江苏省农业科学院提供),乙腈为色谱纯(TEDIA),丙酮、盐酸、二氯甲烷、碳酸氢钠、氢氧化钠(南京化学试剂有限公司)均为分析纯。

供试土壤样品分别采自江苏宜兴的太湖水稻土、江苏盐城的盐碱土、安徽淮南的水稻土,均为 0~20 cm 耕作层土壤,经风干磨细,过 20 目筛备用。按照常规方法对供试土壤进行处理和基本理化性质的测定,土壤理化性质见表 1。

表1 供试土壤的基本理化性质

| 土壤类型 | 质地 | pH 值 | 有机质 (g/kg) | 阳离子交换量 (cmol/kg) |
|-------|------|------|---------------|---------------------|
| 宜兴水稻土 | 水稻土 | 5.95 | 24.09 | 15.37 |
| 盐城盐碱土 | 粉沙土 | 8.40 | 3.54 | 7.53 |
| 淮南水稻土 | 沙姜黄土 | 7.80 | 11.84 | 19.89 |

1.2 仪器

高效液相色谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),具有紫外检测器、自动进样器和色谱工作站;生态培养箱(SPJ-300,南京雷炯仪器设备有限公司);超声波清洗器(KQ-250DE,昆山超声仪器有限公司);双光束紫外可见光光度计(TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司);水浴恒温振荡器(WHY-2,南京雷炯仪器设备有限公司);Eppendorf 离心机(Centrifuge 5810R,德国);旋转蒸发仪(RE-52A,上海亚荣生化仪器

收稿日期:2013-09-24

基金项目:江苏省第八批“六大人才高峰”高层次人才项目(农业行业)。

作者简介:殷春涛(1989—),女,江苏镇江人,硕士研究生,研究方向为环境分析化学。Tel: (0515) 88298803; E-mail: 347002777@qq.com。

通信作者:严金龙,博士,教授,研究方向为环境分析化学及污染生态学。Tel: (0515) 88298803; E-mail: yjlyt@ycit.cn。

厂);石英自动双重纯水蒸馏器(1810-B 型,上海梅香仪器有限公司);立式压力蒸汽灭菌器(YXQ-LS-75SⅡ,上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。

1.3 试验方法

土壤降解试验:分别称取 20.0 g 过 20 目筛的上述 3 种土壤并置于 3 组三角瓶中,滴加 2 000 mg/L 甲基磺草酮标准储备溶液 0.4 mL,于通风橱中待溶剂挥发完全后,将土壤充分混匀,调节土壤水分至饱和持水量的 60%;用棉塞将瓶口塞紧,置于生态培养箱中恒温(25 ℃)恒湿(75%)黑暗培养,定期取样,测定土壤中甲基磺草酮的含量。试验设灭菌和不灭菌 2 种处理。灭菌组采用高温(120 ℃)、高压(0.1 MPa)灭菌 2 次,每次 45 min,加入无菌水调节土壤水分在 60%左右,其他处理与上述不灭菌土壤相同。

光解试验:将土壤降解试验处理好的样品于每天 08:30—18:00 放在自然光照下,观察温度的变化,而且保持持水量为 60%。其他时间放在黑箱里面密封保存,定期取样。

1.4 农药分析

土壤样品提取:向装有待测土壤的锥形瓶中加入 0.1 mol/L 碳酸氢钠水溶液 40 mL 和丙酮 10 mL,置于恒温振荡器中 200 r/min 振荡提取 1 h,高速离心分离、过滤,再用碳酸氢钠 40 mL 和丙酮 10 mL,振荡提取 2 次,合并提取液。用盐酸调节 pH 值至 3 左右,分别用 20 mL 二氯甲烷萃取 2 次,合并有机相,有机相旋转蒸发至近干,乙腈定容,过 0.22 μm 滤膜待测。

液相色谱分析条件:美国 Perkin Elmer HPLC 仪,UV 检测器;色谱柱:XDB-C18(4.6 mm×150 mm,5 μm);柱温:25 ℃;流动相:乙腈-pH 值 4.0 的磷酸^[5]水溶液(体积比 80:20);检测波长:220 nm;流动相流速:0.5 mL/min;进样体积:5 μL。

回收率:土壤添加量为 10~40 mg/kg 时,甲基磺草酮的平均回收率为 88.18%~102.05%,相对标准偏差为 0.30%~1.87%。水溶液中的检出限为 0.03 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 甲基磺草酮的土壤降解特性

土壤降解作用是农药在环境中消失最重要的途径之一^[6],它对农药的药效及对环境的影响都起重要作用。试验在 25 ℃恒温条件下测定了甲基磺草酮在淮南水稻土、宜兴水稻土、盐城盐碱土的降解特性,结果见图 2,其一级动力学模拟方程及半衰期数据列于表 2。

由图 2、表 2 可知,甲基磺草酮在宜兴水稻土、淮南水稻土、盐城盐碱土中的降解半衰期分别为 12.16、27.73、34.68 d,降解速率次序为宜兴水稻土>淮南水稻土>盐城盐碱土,宜兴水稻土、淮南水稻土与盐城盐碱土相比,降解效率分别快了 185.20%、25.06%。根据《化学农药环境安全评价试验准则》中农药土壤降解性划分等级,半衰期小于 1 个月为易降解农药,半衰期 1~3 个月为较易降解农药,半衰期 3~6 个月为中等降解农药,半衰期 6~9 个月为较难降解农药,半衰期大于 12 个月为难降解农药^[7-8]。本试验条件下,甲基磺草酮属于易降解类农药。

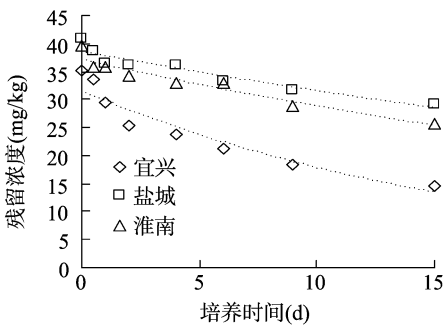


图2 甲基磺草酮在不同土壤中的降解特性

2.2 甲基磺草酮除草剂在灭菌与非灭菌土壤中的降解

由表 2 可知,甲基磺草酮在经过灭菌处理过的 3 种土壤的降解速率明显慢于非灭菌土壤,宜兴、淮南、盐城依次降低 68.42%、67.99%、74.98%。而且在 3 种灭菌土壤中降解效果均没达到显著差异^[9]。避光条件下,农药在土壤中的降解主要有 2 个方面的作用,一是农药在土壤中的化学降解,一是微生物降解^[6]。结合土壤降解试验可知,甲基磺草酮在土壤中的降解以微生物降解为主,土壤的生物活性是影响其降解快慢的主要因素^[10-11]。对比土壤灭菌前后,发现有机质含量高、微生物相对丰富的宜兴土在灭菌处理后的降解明显减慢,也说明土壤中的微生物等有机体对甲基磺草酮的降解有促进作用。在非灭菌的土壤中,可以看出降解半衰期时长排序为宜兴<淮南<盐城。一般情况下,土壤 pH 值和有机质含量影响微生物活性。宜兴土壤中有机质含量最高,微生物最多,且有微生物生长最适宜的环境^[12],因此宜兴土壤降解效果最好;其次是淮南;而盐城土壤中有机质含量最低,微生物比较少,降解效果最差。

表 2 甲基磺草酮在不同类型土壤中的降解动力学模型

| 土壤类型 | 一级动力学方程 | 半衰期 (d) | r ² |
|------------|--------------------------------|---------|----------------|
| 宜兴水稻土(不灭菌) | y = 31.581e ^{-0.057x} | 12.16 | 0.936 |
| 宜兴水稻土(灭菌) | y = 41.132e ^{-0.018x} | 38.51 | 0.783 |
| 宜兴水稻土(光照) | y = 37.309e ^{-0.081x} | 8.56 | 0.955 |
| 淮南水稻土(不灭菌) | y = 37.147e ^{-0.025x} | 27.73 | 0.938 |
| 淮南水稻土(灭菌) | y = 39.715e ^{-0.008x} | 86.64 | 0.873 |
| 淮南水稻土(光照) | y = 37.654e ^{-0.037x} | 18.73 | 0.925 |
| 盐城盐碱土(不灭菌) | y = 38.619e ^{-0.020x} | 34.68 | 0.921 |
| 盐城盐碱土(灭菌) | y = 39.421e ^{-0.005x} | 138.63 | 0.948 |
| 盐城盐碱土(光照) | y = 39.957e ^{-0.027x} | 25.67 | 0.983 |

2.3 甲基磺草酮光照降解特性

光解作用是有机农药的另一个重要降解途径^[2],对农药在大气、水和土壤等环境介质中的残留与归宿有重要影响^[13]。土壤中的有机农药可能发生两种类型的光降解,一种是有机农药直接吸收太阳光能进行转化,即直接光降解;另一种为非直接光解或光敏化降解。本研究在直接光解条件下测定了甲基磺草酮在土壤中的光解性能,结果见图 3。

由图 3、表 2 可见,光照处理的土壤中,甲基磺草酮浓度发生变化,其降解作用符合一级动力学反应规律,降解作用由强到弱为宜兴>淮南>盐城,其光解半衰期分别为 8.56、18.73、25.67 d。并且土壤降解中,有光照的降解速率大于无

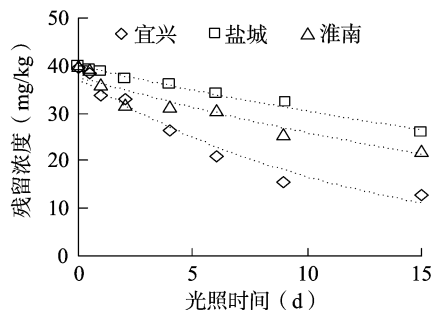


图3 甲基磺草酮在不同土壤中的光照降解特性

表 3 甲基磺草酮除草剂半衰期与土壤理化性质的线性关系分析

| 土壤性质 | 不灭菌 | | 灭菌 | | 光照 | |
|------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| | 回归方程 | r | 回归方程 | r | 回归方程 | r |
| 有机质 | $t_{1/2} = -1.1091 OM + 39.448$ | 0.9943 | $t_{1/2} = -4.8009 OM + 151.09$ | 0.9912 | $t_{1/2} = -0.8324 OM + 28.605$ | 1.0000 |
| pH 值 | $t_{1/2} = 9.0085 pH - 41.656$ | 0.9976 | $t_{1/2} = 37.356 pH - 187.89$ | 0.9527 | $t_{1/2} = 37.356 pH - 187.89$ | 0.9842 |
| CEC | $t_{1/2} = -0.8185 CEC + 36.532$ | 0.4439 | $t_{1/2} = -5.1562 CEC + 161.47$ | 0.6440 | $t_{1/2} = -5.1562 CEC + 161.47$ | 0.5387 |

注:OM = 有机质含量,pH = pH 值;CEC = 阳离子交换量。

由表 3 可见,甲基磺草酮的降解半衰期与土壤有机质的相关系数(r)分别为 0.994 3、0.991 2、1.000,与 pH 值的相关系数(r)分别为 0.997 6、0.952 7、0.984 2,土壤有机质和 pH 值与甲基磺草酮的土壤降解半衰期表现出良好的线性关系,而土壤 CEC 与甲基磺草酮半衰期之间的无显著线性关系,说明影响该除草剂在土壤中降解的主要因素为土壤的有机质含量和 pH 值,而土壤 pH 值和有机质含量决定了微生物的生长和繁殖状况,微生物含量越多,降解效率越好,这点与以上结论一致。

3 结论

甲基磺草酮在土壤中的降解均遵循一级动力学方程,在未灭菌的宜兴水稻土、淮南水稻土、盐城盐碱土中降解速率常数为 0.057、0.025、0.020,半衰期分别为 12.16、27.73、34.68 d。灭菌条件下速率常数为分别为 0.018、0.008、0.005,半衰期分别为 38.51、86.64、138.63 d。根据我国《农药化学安全性评价准则》中的划分标准:半衰期 $t_{1/2} < 1$ 个月为易降解农药^[14]。因此,甲基磺草酮在土壤残留等级为易降解农药,属于环境友好农药。

未灭菌条件下降解速率大小依次为宜兴 > 淮南 > 盐城,在酸性土壤有机质含量的土壤中更容易降解,而在有机质含量比较低的偏碱性土壤中降解比较慢。灭菌处理后甲基磺草酮在土壤中的降解变慢,而且在有机质含量比较高的宜兴土壤中降解明显减慢,说明了土壤中的微生物等有机体对甲基磺草酮的降解有明显促进作用,并且 Batisson 等已经提取出一种高效降解甲基磺草酮的细菌^[15]。

光照促进甲基磺草酮在土壤中的降解。甲基磺草酮在土壤中的降解受多种因素的影响,其影响机制有待进一步探讨。

参考文献:

[1] 叶凤娇,孔德洋,单正军,等. 苯氧羧酸类除草剂土壤降解特性研究[J]. 环境化学,2010,29(6):1147-1151.
[2] 卢桂宁,陶雪琴,杨琛,等. 土壤中有有机农药的自然降解行为[J]. 土壤,2006,38(2):130-135.

光照处理,宜兴、淮南、盐城降解依次加快了 29.61%、32.46%、25.98%,说明自然光照对甲基磺草酮的降解促进作用,具体光解机制有待进一步研究。

2.4 土壤理化性质对甲基磺草酮除草剂降解的影响

农药在土壤中的降解不仅取决于该农药本身的性质,而且还与土壤的理化性质有关。本研究将甲基磺草酮在宜兴水稻土、淮南水稻土、盐城盐碱土 3 种土壤中的降解半衰期与各土壤性质如有机质含量、pH 值、阳离子交换量等数值进行单因子线性回归分析,结果见表 3。

[3] 吴艳芳,徐家俊,李治国,等. 甲基磺草酮的高效液相色谱分析[J]. 农药,2009,48(3):183-184.
[4] 郭敏,吴文铸,宋宁慧,等. 除草剂绿草定-2-丁氧基乙酯的降解特性及降解机制研究[J]. 环境科学学报,2013,33(5):1278-1285.
[5] 李岩,于荣,姜宜飞,等. 硝磺·莠去津 550 克/升悬浮剂高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理,2010,31(5):41-44.
[6] 孔德洋,吴文铸,许静,等. 毒草胺在环境中的降解特性研究[J]. 生态环境学报,2012,21(7):1325-1328.
[7] USEPA. OPPTS 835. 4100 and OPPTS 835. 4200. Fate, transport and transformation test guidelines; Aerobic soil metabolism and anaerobic soil metabolism[S]. Washington DC: Environmental Protection Agency, 2008.
[8] USEPA. OPPTS 835. 1230. Fate, transport and transformation test guidelines; Adsorption/desorption (batch equilibrium) [S]. Washington DC: Environmental Protection Agency, 2008.
[9] 郭敏,单正军,石利利,等. 三种磺酰脲类除草剂在土壤中的降解及吸附特性[J]. 环境科学学报,2012,32(6):1459-1464.
[10] Norman J N, Reba M, Martin A. Metabolism of alachlor and propachlor in suspensions of pretreated soils and in samples from ground water aquifers [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1986,34(4):721-725.
[11] Martin M, Mengs G, Allende J L, et al. Characterization of two novel propachlor degradation pathways in two species of soil bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999,65(2):802-806.
[12] 孙新友,朴秀英,石洁,等. 新农药吡喃虫酰肼在土壤降解研究[J]. 农药科学与管理,2011,32(7):14-18.
[13] 朴秀英,姜辉,陶传江,等. 单啉磺酯水解及在水中的光解研究[J]. 农药学报,2012,14(3):315-320.
[14] 陈同斌,陈志军. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J]. 植物营养与肥料学报,1998,4(3):201-210.
[15] Batisson I, Crouzet O, Besse-Hoggan P, et al. Isolation and characterization of mesotrione-degrading Bacillus sp. from soil [J]. Environmental Pollution, 2009,157(4):1195-1201.