

咪草烟在不同土壤和水体中的残留动态研究

黄安太, 车军, 赵科华, 石峰, 赖润平 (广东省深圳市龙岗区无公害农产品质量监督检验站, 广东深圳 518172)

摘要 采用 HPLC 法研究了咪草烟在不同土壤和不同自然水体中光化学降解动态。研究表明, 在高压汞灯照射下, 不同土壤中咪草烟的光解半衰期是砂姜黑土 < 黄潮土 < 黄褐土 < 砖红壤 < 红壤, 半衰期分别为 45.01、55.01、61.34、99.01 和 106.63 min; 不同水体中咪草烟光解半衰期是湖水 < 井水 < 水库水 < 三蒸水 < 稻田水, 半衰期分别为 35.73、43.05、46.52、121.60 和 150.67 min。说明 pH 值、有机质及环境中的其他物质等环境条件对咪草烟降解速度有影响。

关键词 咪草烟; 水体; 土壤; 降解

中图分类号 S481+.8 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)33-10769-02

Studies on the Photodegradation of Imazethapyr in Different Soils and Water Samples

HUANG An-tai et al (Shenzhen Longgang Inspection Station of Non-pollution Agricultural Products, Shenzhen, Guangdong 518172)

Abstract To study the effect of different soils and waters on the photodegradation of Imazethapyr, the photolysis of Imazethapyr with HPLC in different soils and waters was studied. It indicated that in different soils under the high pressure mercury lamp, the half lives of Imazethapyr ranged sanely as vertisol < yellowfluvo-aquit soil < yellow cinnamon soil < latosols < red soil, half lives were 45.01, 55.01, 61.34, 99.01 and 106.63 min; Half lives of Imazethapyr in different natural waters sanely as paddy water > redistilled water > reservoir water > well water > lake water and half lives were 35.73, 43.05, 46.52, 121.60 and 150.67 min. It showed that different pH values, organic contents and others effected the photodegradation velocity.

Key words Imazethapyr; Soil; Water; Photodegradation

咪草烟是咪唑啉酮类除草剂, 具有内吸性, 通过根、茎、叶吸收, 并在木质部和韧皮部传导, 积累于植物分生组织内, 抑制乙酸羟酸合成酶的活性, 导致细胞有丝分裂停滞, 影响缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸的生物合成, 破坏蛋白质合成, 影响 DNA 的合成和细胞生长, 使植物生长受到抑制而死亡。但是在土壤和水体中残留的咪草烟对下茬作物有严重的影响^[1]。Curran^[2-3] 在美国中西部使用 210 g(a.i)/hm² 的咪草烟, 1 年后对玉米有药害; 使用 70 和 140 g(a.i)/hm² 的咪草烟, 1 年后对玉米、高粱、水稻和棉花产生药害。Hart^[4] 的研究表明, 在使用咪草烟 2 年后种植甜菜, 对甜菜产生药害; 以 70~200 g(a.i)/hm², 使用 1 年后, 甜菜和马铃薯由于咪草烟残留而减产。应用咪草烟 100、200 g(a.i)/hm², 1.2 年后种植黄瓜、番茄、白菜、马铃薯和甘蔗有药害和减产情况发生^[5-9]。同时农药在土壤表面的光化学降解是决定农药在环境中转归、消失的重要途径, 研究农药土壤光解具有重要的环境学意义。

长期以来, 由于土壤组成的复杂性和土壤的非匀质相体系, 给农药土壤光解研究带来很大困难, 对农药在土壤表面光解情况了解甚少。可是目前咪草烟的使用量是借鉴外国有关报道和根据农民在使用过程中出现的药害问题而制订的, 并未根据环境因子, 如土壤和水体等条件科学系统地进行研究。因此, 迫切需要系统研究咪草烟在不同土壤条件和水体中的降解规律, 为农业生产和农民种植结构调整提供理论基础。笔者选用不同质地、不同有机质含量的土壤和不同 pH 值水体, 研究咪草烟在土壤和水体中的光解动态, 为评价咪草烟在土壤和水体中残留状况提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试剂 咪草烟(W=98.0%), 农业部农药检定所; 甲醇(色谱纯, Tedia 公司); 氯化钠、无水硫酸钠、甲醇、二氯甲烷(广州市化学试剂厂)。

1.2 仪器设备 300 W 管形高压汞灯(上海亚明飞亚灯管厂); 85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司); pH 计(德国 Sartorius 公司); AB204-E 电子天平(Mettler Toledo 公司); EYELAN 1 型旋转蒸发仪(日本理化公司); 水浴锅(上海悦丰仪器仪表有限公司); HP-1100 型高效液相色谱(美国安捷伦公司)。

1.3 供试土壤 供试土壤为砖红壤、红壤、黄褐土、黄潮土、砂姜黑土。供试土壤采集地点和基本理化性状见表 1。实验前间歇式高压蒸气灭菌: 121 °C, 30 min 灭菌。

表 1 土壤性质

土壤	采样地	有机质 g/kg	pH 值
砖红壤	海南省福山县	10.1	5.05
红壤	江西省泰和县	18.9	5.49
黄褐土	河南省南阳市	14.6	6.07
黄潮土	江苏省淮阴县	11.0	7.84
砂姜黑土	山东省临沂市	13.2	8.66

1.4 水的类型 取样日期 2006 年 3 月, 实验水依次过中速定性滤纸、0.45 μm 微孔滤膜后冷藏备用。纯水(pH 值 7.13), 经过超纯水仪制备。水体类型: 井水、稻田水、水库水、湖水、三蒸水, pH 值分别为 7.00、7.19、7.45、9.87、7.13。

1.5 实验方法 土样处理: 取土壤样品 100 g, 去除杂质, 研磨后过 20 目筛, 备用。称取 5.0 g 土壤置于直径 6 cm 的玻皿中, 加入一定浓度的咪草烟甲醇溶液, 使初始的咪草烟浓度为 10 μg/ml 于暗处平衡过夜, 溶剂挥发完毕后将玻皿置于 300 W 高压汞灯下, 同时设置黑暗对照, 光照时玻皿距光源 30 cm; 太阳光处理过夜和黑暗对照均采用铝箔覆盖的方法。不同时间间隔取样, 加入甲醇溶液振荡提取, 离心分离, 0.45 μm 滤膜过滤后经 HPLC 测定。

水样处理: 不同水样中加入 10 μg/ml 的咪草烟后, 在光降解仪上进行光照处理, 在不同的时间段取样分析。

咪草烟的高效液相色谱检测条件^[10]为, 色谱柱: HP ODS 250 mm×4.0 mm(i.d.) 5 μm, C18 柱; 柱温: 室温; 流动相: 甲醇+水+乙酸=70+29.0+1.0(V/V); 流速: 1.0 ml/min; 检测

作者简介 黄安太(1957-), 男, 广东河源人, 农艺师, 从事农药及其残留分析工作。

收稿日期 2007-06-08

波长:230 nm;进样量 10 μ l。

2 结果与分析

2.1 咪草烟在不同土壤中的光解 不同土壤中咪草烟的光解半衰期是砂姜黑土< 黄潮土< 黄褐土< 砖红壤< 红壤,半衰期分别为 45.01、55.01、61.34、99.01 和 106.63 min(表2)。

表2 不同土壤中咪草烟的降解动力学参数

土壤类型	降解动力学方程	相关系数r	速率常数k	T _{1/2} min
砖红壤	$C_t = 10.18e^{-0.0070t}$	0.992 2	0.007 0	99.01
红壤	$C_t = 10.72e^{-0.0065t}$	0.989 9	0.006 5	106.63
黄潮土	$C_t = 10.55e^{-0.0126t}$	0.994 7	0.012 6	55.01
黄褐土	$C_t = 10.71e^{-0.0113t}$	0.993 4	0.011 3	61.34
砂姜黑土	$C_t = 9.83e^{-0.0154t}$	0.998 2	0.015 4	45.01

2.2 咪草烟在不同水体中的光解 咪草烟在5种类型水中分别光解,水溶液中咪草烟的残留浓度均随着光照时间的延长而下降,反应符合一级动力学方程。咪草烟在5种类型水中光解速度为湖水> 井水> 水库水> 三蒸水> 稻田水(表3)。

表3 不同水体下咪草烟的降解动力学参数

土壤类型	降解动力学方程	相关系数r	速率常数k	T _{1/2} min
井水	$C_t = 10.46e^{-0.0161t}$	0.994 4	0.016 1	43.05
稻田水	$C_t = 10.77e^{-0.0046t}$	0.996 1	0.004 6	150.67
水库水	$C_t = 9.88e^{-0.0149t}$	0.995 3	0.014 9	46.52
湖水	$C_t = 10.65e^{-0.0194t}$	0.989 3	0.019 4	35.73
三蒸水	$C_t = 10.29e^{-0.057t}$	0.995 7	0.005 7	121.60

3 结论

在高压汞灯下,不同土壤中咪草烟的光解半衰期是砂姜黑土< 黄潮土< 黄褐土< 砖红壤< 红壤,半衰期分别为 45.01、55.01、61.34、99.01 和 106.63 min;不同水体中咪草烟光解半衰期是湖水< 井水< 水库水< 三蒸水< 稻田水,半衰期分别为 35.73、43.05、46.52、121.60 和 150.67 min。说明在不同的环境条件中咪草烟的降解速率不同。

4 讨论

4.1 咪草烟在土壤中的降解方式 咪草烟在土壤中的降解方式主要有两种:光解和生物降解。施于土壤表面上的农药,光解是其消失的主要原因。此类除草剂呈弱酸,如咪草

烟在土壤中吸附作用小,但在酸性土壤中吸附作用较强,在土壤中的横向与垂直移动有限,不易水解,土壤中需氧性微生物能缓慢降解,但在嫌气性条件下不发生降解。在温暖、湿润条件下,消失迅速;在冷冻、干燥条件下,消失缓慢,持效期长。咪草烟为两性化合物,其分子结构中既含有羧基,又含有碱性咪唑和吡 官能团,故它们在土壤中的吸附作用与土壤 pH 值密切相关。pH 值下降,吸附作用增强。另外土壤有机质与粘粒含量在吸附作用中也起着重要的作用。吸附作用增强,残留时间延长。通常微生物不能降解被土壤胶体所吸附的除草剂分子。因此,酸性土壤、有机质含量高的土壤,咪草烟持效期长。咪草烟在土壤中的半衰期较长,残留量大,对后茬作物存在着较严重的药害问题。

4.1 咪草烟在不同水体中降解的影响因素 导致咪草烟在不同类型水中光解速度差异的原因与水体 pH 值对咪草烟的存在形态以及水中所含其他物质对光能的吸收与传导影响有关,水库水和井水含有较少的有机物质,而无机成分较多,对农药光解的影响复杂,在此种情况下,pH 值高的溶液可能更有利于咪草烟光解;纯水中不含其他物质,对光的吸收传导阻碍作用小,但在纯水中农药降解主要为直接光解,反应速度较慢;而稻田水中则含有较为丰富的腐殖质等其他物质,在一定的光波长范围内,对光的吸收与传导产生掩蔽效应,从而使咪草烟的光降解受阻,光解速度减慢。

参考文献

- [1] 朱良天. 农药 M. 北京: 化学工业出版社,2004:469.
- [2] CURRAN WS. Effects of tillage and application method on donazone, imazapyr and imazethapyr persistence[J]. Weed Science, 1992, 40(3): 421 - 428.
- [3] CURRAN WS. Grass (Zea mays) injury following use of donazone, chlorimuron, imazaquin and imazethapyr[J]. Weed Technology, 1991, 5(4): 539 - 544.
- [4] HART R G. Imazethapyr herbicide[M]. Taylor & Francis: CRC Press, 1991: 247 - 256.
- [5] 苏少泉. 长残留除草剂对后茬作物安全性问题[J]. 农药, 1998, 37(12): 4 - 7.
- [6] 陈铁保, 杨绍义. 普施特在土壤中活性的研究[J]. 杂草科学, 1992(1): 7 - 10.
- [7] 黄春艳, 陈铁保, 王宇, 等. 咪唑啉酮类除草剂对后茬作物安全性研究初报[J]. 农药学报, 2001(3): 29 - 34.
- [8] SULLIVAN O J. Effect of imazethapyr and imazapyr soil residues on several vegetable crops grown in Ontario[J]. Canadian Journal of Plant Science, 1998, 78(4): 647 - 651.
- [9] 赵云和, 张子丰, 孙利. 咪草烟土壤残留对后茬水稻的影响[J]. 农药, 2006, 45(3): 189 - 190.
- [10] 张浩, 王岩, 逯忠斌, 等. 反相高效液相色谱法检测土壤中的咪草烟[J]. 农业环境保护, 2001, 20(4): 264 - 265.