

土壤中不同浓度阿特拉津和丁草胺对小白菜生长及残留的影响

曹仁林¹, 贾晓葵¹, 黄永春¹, 李永红², 刘玲², 刘斌², 张夫道³

(1 农业部环境保护科研监测所,天津 300191; 2 南开大学元素有机化学研究所,天津 300071;

3 中国农业科学院土壤肥料研究所,北京 100081)

摘要: 采用盆栽研究了3种典型土壤(潮土、黑土和红壤)中添加不同浓度的阿特拉津和丁草胺对小白菜生长以及其在土壤中残留的影响。结果表明,阿特拉津的生物效应及其在植株中的残留随土壤类型和浓度变化而变化,阿特拉津很容易从土壤转移至小白菜植物体内积累;未观察到丁草胺对小白菜植株生长的影响及其在植物体内的残留,适用于小白菜前茬或当茬作物杂草防除。

关键词: 小白菜; 阿特拉津; 丁草胺; 残留

中图分类号: S482.4; S154.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2003)04-0452-04

Effects of concentration of atrazine and butachlor in soils on growth and pesticide residue of Chinese cabbage

CAO Ren-lin¹, JIA Xiao-kui¹, HUANG Yong-chun¹, LI Yong-hong², LIU Ling², LIU Bin², ZHANG Fu-dao³

(1 Agro-environment Protection Inst. of MOA, Tianjin 300191, China; 2 Inst. of Organic-Elemento Chemistry, Nankai Univ., Tianjin 300071, China; 3 Soil and Fertilizer Inst., CAAS, Beijing 100081, China)

Abstract: A pot experiment to study the effects of atrazine and butachlor in three soils on growth and pesticide residues of Chinese cabbage (*Brassica pekinensis*) in greenhouse. Results showed that the biological effects and residues in plants of atrazine changed with its concentration and soils. Atrazine was easily transferred and accumulated in plants from soil. The adverse effect of butachlor on growth and residues of cabbage were not observed in this experiment. Unlike atrazine, butachlor seemed to be a suitable herbicide used in Chinese cabbage field and rotation crop field.

Key words: Chinese cabbage; atrazine; butachlor; residue

农田长期施用农药的土壤污染及残留农药对有益生物(有益微生物、有益动物)与植物的影响是普遍关心的问题。土壤中残留的农药一方面可被作物吸收,造成对农产品的污染,另一方面还可使后茬敏感作物产生药害,造成损失。前茬作物除草剂土壤残留对后茬作物安全性是一个重要问题。虽过去人们关于土壤中残留除草剂对作物生长与产量影响的研究报道较多^[1-4],但关于其对后茬作物的农产品质量影响研究较少。残留在土壤中的农药对土壤生物与植物的影响是因土壤类型不同而异的,同一种

作物对同一种农药在不同类型土壤中的反应至今尚少见报道。

阿特拉津(atrazine)又名莠去津,为均三氮苯类选择性内吸传导性除草剂,主要适用于玉米、高粱、马铃薯、果树、苗圃等旱地作物,对一年生单、双子叶杂草,部分多年生杂草有很好的防治作用,持效期长。丁草胺(butachlor)商品名为去草胺,为酰胺类内吸传导型选择性芽前除草剂,主要适用于稻田防除稗草、异型莎草等一年生禾本科杂草,以及小麦、大麦田防除看麦娘、棒头草等杂草^[5,6]。

收稿日期: 2002-11-25

作者简介: 曹仁林(1943—),男,江苏张家港人,研究员,主要从事农业环境污染与防治的研究。

为探讨不同土壤中残留的除草剂对后茬农作物生长及农产品卫生质量影响,选择这两种旱作与水田上常用的除草剂为供试农药,并选择对土壤中污染物吸收与积累敏感的小白菜为供试作物,进行生物模拟试验,以期确定土壤中这两种除草剂的生物安全性浓度提供依据。

1 材料与方 法

1.1 试验设计

盆栽试验土壤为东北黑土(由吉林农科院土肥所提供),河南潮土(由河南农科院土肥所提供),湖南红壤(由中国农科院土肥所祁阳站提供),土壤的基础性质见表 1。

试验用农药配制:90%阿特拉津原粉用乳化剂 N,N-二

甲基酰胺+吐温 20+农乳 204 溶解配制成母液,以蒸馏水稀释成所需浓度备用(天津宣大化工厂提供);60%丁草胺乳剂为蒸馏水稀释至所需浓度备用(天津绿农生物技术有限公司提供)。小白菜品种为“秋绿 75”(天津市蔬菜研究所提供)。

试验按设计要求:阿特拉津为 0、0.032、0.064、0.128、0.256、0.512mg/kg;丁草胺为 0、0.04、0.08、0.16、0.32、0.64mg/kg 配制好溶液,分别加入到过 1mm 筛的 500g 风干土中(土:水=7.5:1)充分混匀后,分别装入直径 13 cm,高 10 cm 的塑料盆中,每盆取出少许土后,浇水 70mL,待水下渗后,播小白菜种 20 粒,再将事先取出的土复上,置于温室培养,小白菜出苗后 7d,每盆定苗 7 株。试验于 2001 年 8 月 27 日播种,9 月 30 日收获,每个浓度处理设 3 次重复,同时各组均设置对照。

表 1 供试土壤性质与养分含量

Table 1 The physico-chemical properties of selected soils

土壤 Soil	pH	有机质 OM (g/kg)	速效 N Avail. N	速效 P Avai. P (mg/kg)	速效 K Avail. K	质地 Texture
河南潮土 Fluvo-aquic soil (Henan)	8.1	10.6	68.00	4.97	150.6	壤土 Loam
湖南红壤 Red soil (Hunan)	4.95	13.63	58.15	18.64	185.23	轻粘土 Light clay
东北黑土 Black soil (Northeast)	7.55	22.66	79.40	6.60	79.40	轻粘土 Light clay

1.2 测定项目与方法

1.2.1 阿特拉津 土壤和蔬菜中阿特拉津残留量的测定参照有关国家标准(7)。

土样:准确称取制备好的土壤样品 10.0g 于 300mL 具塞三角瓶中,加入 40mL 甲醇水(1+1)浸泡过夜,于震荡器上震荡 40min,抽滤,用 30mL 甲醇水(1+1)冲洗容器及滤渣,合并滤液于 500mL 分液漏斗中,加入 50mL 3% 氯化钠溶液。分别用 30、20、20mL 二氯甲烷-石油醚(4+6)混合溶剂振摇提取 3 次,合并上层二氯甲烷-石油醚提取液,经盛有 2.0g 无水硫酸钠的漏斗,滤入 250mL 圆底烧瓶中,用少量二氯甲烷洗涤漏斗,洗液并入滤液。于 60℃ 下在旋转蒸发器上浓缩至 1~2mL, N₂ 吹干。用丙酮定容至 10mL 用气相色谱法测定。

仪器测定条件 检测器:氮磷检测器;检测器温度:300℃;色谱柱:HP-5(石英毛细管柱,长 30m,内径 0.32mm);柱温:185℃;进样口:210℃;载气: N₂ 4mL/min、H₂ 3mL/min、空气 60mL/min;进样量 1μL。

蔬菜样:称取采收的蔬菜样品 10g,于组织捣碎机中加入 80mL 甲醇水(1+1),捣碎提取 1min,抽滤。以下同土壤测定方法。

该方法最低检出限:0.03mg/kg;回收率:添加浓度为 0.1~0.5mg/kg,回收率为 88.3%~93.2%。

1.2.2 丁草胺 土壤和蔬菜样品中丁草胺残留量的测定参照农业部药检所推荐的方法^[8]。

土壤:称取 10g 于样品于具塞三角瓶内,加 1g 助滤剂。4g 无水硫酸钠,30mL 丙酮/石油醚(1:1, V/V)震荡 1h,抽滤,滤液用 3×10mL 5% 硫酸钠水溶液洗涤,弃去水相。有机相通过无水硫酸钠干燥,浓缩至 3mL 柱层析[层析柱内依次装入 1cm 厚无水硫酸钠,2.5g 弗罗里硅土,1cm 厚无水硫酸钠,用 10mL 石油醚/丙酮(99:1, V/V)预淋。将浓缩液转入柱内,加 50mL 石油醚/丙酮(99:1, V/V)淋洗,弃去前 6mL 淋出液,收集后 44mL 淋出液,浓缩至 1~2mL 后定容],净化后用气相色谱法测定。

仪器测定条件 检测器:电子捕获检测器(ECD, Ni⁶³);色谱柱:HP-17 大口径毛细管柱(2m×530μm);检测温度:柱温 175℃、进样口 240℃、检测器 260℃;载气:氮气(≥99.99);流速:20mL/min;保留时间:7.2 min;进样量:1μL。

蔬菜 称取 10~20g 样品,粉碎后放入具塞三角瓶中,加 50mL 丙酮/石油醚(1:1, V/V)浸渍过夜后震荡 1h,过滤,滤液用 3×10mL 10% 硫酸钠水溶液洗涤,弃去水相。有机相通过无水硫酸钠干燥,浓缩至 3mL 柱层析净化后用气相色谱法测定。以下同土壤测定方法。

该方法最低检出限:9.4×10⁻⁸ g/mL;回收率:添加浓度 0.04~0.64mg/kg 时,回收率为 85%~90%。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度除草剂对小白菜生长影响

2.1.1 阿特拉津对小白菜生长影响 盆栽试验(表2)表明,小白菜出苗后5d(二片子叶期),黑土土壤添加浓度为0.128mg/kg时,小白菜出现明显中毒症状,且随着浓度的提高而加重;出苗后7d,阿特拉津浓度为0.064mg/kg时,小白菜子叶出现枯萎现象,并随着时间的增长,大部分植株死亡;浓度为0.032mg/kg时,生长1个月的小白菜产量与对照相当,而当浓度为0.064mg/kg时,其产量比对照减产35.5%。在潮土土壤阿特拉津浓度为0.064mg/kg时,出苗后5d,小白菜就出现明显中毒症状;出苗后7d,新生叶明显小于对照,当浓度为 ≥ 0.128 mg/kg时,无新生叶出现,且大多数子叶枯萎。收获时,浓度为0.032mg/kg时,小白菜产量较对照下降9.8%。

表2 不同土壤上阿特拉津对小白菜产量影响(g/pot)

Table 2 Effect of atrazine in different soils on biomass of Chinese cabbage

土壤 Soils	处理浓度(mg/kg) Concentration					
	0	0.032	0.064	0.128	0.256	0.512
BS	18.86	18.65	12.17	1.88	-	-
FS	12.37	11.16	-	-	-	-

注:BS为东北黑土,FS为河南潮土;小白菜产量为3次重复的平均值;-为植株死亡,下同。

Note: BS, FS, RS means black soil, fluvo-aquic soil, respectively; Data is average of 3 replications; - means died of plant, same as follows.

以上结果表明,河南潮土,当阿特拉津浓度 ≥ 0.032 mg/kg,东北黑土,当阿特拉津浓度 ≥ 0.064 mg/kg时,小白菜的生长和产量会受到不良影响。因此,在本试验条件下,阿特拉津浓度为0.032和0.064mg/kg可视为生长在潮土和黑土小白菜的临界浓度,这个数值低于有关报道中的土壤安全浓度值^[3,4]。

2.1.2 丁草胺对小白菜生长影响 表3表明,小白菜出苗后5、7d,3种土壤上不同丁草胺浓度处理间无明显差异,未见小白菜有受害症状;小白菜收获

表3 不同类型土壤上丁草胺对小白菜产量影响

Table 3 Effect of butachlor in different soils on biomass of Chinese cabbage

土壤 Soils	处理浓度(mg/kg) Concentration					
	0	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64
BS	16.21	16.59	16.47	15.87	17.09	16.56
FS	11.82	10.27	9.92	10.10	11.07	11.92

时,在黑土和潮土即使丁草胺浓度高达0.64mg/kg,小白菜产量也未降低。说明在试验浓度范围内丁草胺对生长在黑土和潮土上的小白菜无不良影响。

2.1.3 阿特拉津、丁草胺对红壤小白菜生长影响 由于红壤pH值 < 5.0 ,小白菜“秋绿”品种不能正常生长,故2002年9月5日至10月14日进行了红壤添加阿特拉津与丁草胺补充试验,供试小白菜品种为“小杂65”(北京市太阳人种业有限公司提供)。两种除草剂处理浓度作适当调整:阿特拉津为0、0.015、0.030、0.060、0.12mg/kg;丁草胺为0、0.40、0.80、1.60、3.20mg/kg。结果看出,当阿特拉津浓度 ≤ 0.3 mg/kg时,对小白菜生长有刺激作用;但当浓度为0.12mg/kg时,小白菜严重受害而无产量。阿特拉津为0、0.015、0.030、0.060mg/kg,小白菜产量分别为21.29、24.49、28.97、5.58g/pot。土壤中丁草胺的浓度为0、0.40、0.80、1.60、3.20mg/kg时,小白菜产量分别为21.29、20.44、26.45、20.80、19.24g/pot。以上结果同样表明,阿特拉津在红壤上对小白菜的不良影响大于丁草胺。

2.2 除草剂在土壤与小白菜植株中的残留

2.2.1 阿特拉津在土壤与小白菜中的残留 阿特拉津在土壤与小白菜中的残留量随加入量的增加而提高(表4)。经一个月的降解,其含量均明显下降。其降解率在68.32%~86.88%之间,土壤间差异不大。表4还看出,阿特拉津在小白菜中富集系数(富集系数=植株阿特拉津浓度/收获时土壤中阿特拉津浓度)较高(8.82~16.1),当土壤添加阿特拉津浓度为0.032mg/kg时,在黑土与潮土组的小白菜中阿特拉津的含量分别为0.0675与0.0956mg/kg,均已超过了我国食品中阿特拉津最大残留限量标准(≤ 0.05 mg/kg)^[9]。

2.2.2 丁草胺在土壤与小白菜中的残留 土壤与小白菜中丁草胺的残留量和经一个月降解后的降解率见表5。黑土、潮土与红壤丁草胺的平均降解率分别为87.24%、93.29%和90.96%,无明显差异。在土壤添加丁草胺浓度0.04~0.64mg/kg范围内,黑土与潮土盆栽小白菜中均未见丁草胺的残留,表明土壤中的丁草胺难以转移到植物的地上部。

2002年红壤补充试验看出,阿特拉津在小白菜中的残留量是随着土壤添加浓度的提高而明显增加的。当阿特拉津浓度为0.015、0.03、0.06mg/kg时,阿特拉津在小白菜中的残留量分别为0.0325、0.0838、0.1321mg/kg。阿特拉津浓度为0.03mg/kg时,小白菜茎叶中的残留量就达0.0838mg/kg,已超

过食品卫生标准。红壤上小白菜中亦未见丁草胺的残留,表明丁草胺亦难以从红壤转移到植物的地上部。

表4 阿特拉津在土壤和小白菜的残留量和降解率

Table 4 Residual amount and degradation rate of atrazine in plant of Chinese cabbage and soil

项目 Item	残留量(mg/kg) Residual amount						降解率(%) Degradation rate						\bar{X}
	0	0.032	0.064	0.128	0.256	0.512	0.032	0.064	0.128	0.256	0.512		
BS 土壤 Soil	0	0.0042	0.0186	0.0348	0.0786	0.1043	86.88	70.94	72.81	69.30	79.63	75.91	
植株 Plant	0	0.0675	0.1641	0.4718	-	-							
FS 土壤 Soil	0	0.0096	0.0156	0.0302	0.0731	0.1253	70.00	75.63	76.41	71.44	75.53	73.80	
植株 Plant	0	0.0956	-	-	-	-							
RS 土壤 Soil	0	0.0089	0.0171	0.0372	0.0811	0.1345	72.19	73.28	70.94	68.32	73.73	71.69	
植株 Plant	0	-	-	-	-	-							

表5 丁草胺在土壤和小白菜的残留量和降解率

Table 5 Residual amount and degradation rate of butachlor in plant of Chinese cabbage and soil

项目 Item	残留量(mg/kg) Residual amount						降解率(%) Degradation rate						\bar{X}
	0	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64		
BS 土壤 Soil	0	0.0138	0.0096	0.0152	0.0146	0.0206	65.50	88.00	90.50	95.44	96.78	87.24	
植株 Plant	0	0	0	0	0	0							
FS 土壤 Soil	0	0.0076	0.0053	0.0043	0.0076	0.0182	81.00	93.34	97.31	97.63	97.16	93.29	
植株 Plant	0	0	0	0	0	0							
RS 土壤 Soil	0	0.0072	0.0094	0.0091	0.0126	0.0374	82.00	88.25	94.31	96.06	94.16	90.96	
植株 Plant	-	-	-	-	-	-							

3 结语

通过三种不同类型土壤分别添加不同浓度的阿特拉津、丁草胺的小白菜盆栽试验表明,不同类型土壤上阿特拉津影响小白菜的土壤添加浓度是不同的。河南潮土、东北黑土、湖南红壤上,小白菜生长和产量受到不良影响的阿特拉津的临界浓度分别为0.032、0.064和0.06mg/kg。丁草胺浓度由0.04增至0.64mg/kg时,未见对小白菜生长有不良影响。

在土壤中,两种除草剂经一个月降解后,其含量明显下降。黑土、潮土、红壤上,阿特拉津的平均降解率分别为75.91%、73.80%和71.69%,差异不大。在小白菜中富集系数较高,当土壤添加阿特拉津浓度为0.032mg/kg时,黑土与潮土的小白菜中阿特拉津的含量分别为0.0675mg/kg与0.0956mg/kg;红壤阿特拉津浓度为0.03mg/kg时,小白菜中阿特拉津浓度为0.0838mg/kg,均已超过了我国食品中阿特拉津最大残留限量标准。

丁草胺在3种土壤中经一个月降解后,其含量明显下降,东北黑土、河南潮土与湖南红壤中,丁草胺的平均降解率分别为87.24%、93.29%和

90.96%,差异也不大。在土壤添加丁草胺试验浓度范围内,小白菜中未见丁草胺的残留,表明土壤中的丁草胺难以转移到植株地上部分。结果表明,丁草胺可以用于小白菜田当茬及前茬除草,阿特拉津则不宜采用。

参考文献:

- [1] 陈良燕,林玉锁. 莠去津、乙草胺和甲磺隆3种除草剂对青菜危害的生物测试[J]. 农业环境保护,2001,20(2):11-14.
- [2] 范润珍. 土壤中莠去津对几种蔬菜作物的安全浓度的测定[J]. 农药,1999,38(12):33-34.
- [3] 林长福. 玉米田化学除草剂现状及发展趋势[J]. 农药,1999,38(9):3-4.
- [4] 苏少泉. 稻田化学除草的若干问题[J]. 农药,2000,39(9):1-5.
- [5] 姚允聪. 常用农药安全使用技术[M]. 北京:中国农业出版社,1999.194-195.
- [6] 马奇祥. 常用农药使用简明手册[M]. 北京:中国农业出版社,2001.217-219.
- [7] 农药残留国家标准汇编. 食品中阿特拉津残留量的测定[S]. 北京:中国农业出版社,1999.141-143.
- [8] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测手册(一)[M]. 北京:中国农业出版社,1995.412.
- [9] 华西医科大学公共卫生学院. GB16323,中华人民共和国食品卫生标准(5)[S],1996.