

土壤中苯氧羧酸类除草剂的降解动态

苏允兰, 莫汉宏*, 安凤春(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 在室内模拟条件下研究了 2 甲 4 氯、2, 4-D 和除草醚在土壤中的降解动态. 将它们放在 3 种不同有机质含量的土壤中培养, 隔一段时间取出测定它们在土壤中的含量, 发现随着时间的延长, 它们的含量在逐渐减少. 在未考虑土壤中微生物的作用时, 上述 3 种农药在土壤中的稳定性与土壤中的有机质含量及 pH 值似乎存在一定的相关性. 除草剂在有机质含量高的土壤中降解较快, 2 甲 4 氯、2, 4-D 和除草醚在黑土中的降解半衰期分别为 28. 6d、27. 3d、71. 5d; 而在红土中的降解半衰期分别为 223. 6d、301. 4d、97. 6d, 苯氧羧酸类除草剂在酸性土壤中表现得更为稳定.

关键词: 2 甲 4 氯; 2, 4-D; 除草醚; 土壤; 降解; 有机质
中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-03-0092

The Degradation Trends of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Soils

Yunlan Su, Hanhong Mo, Fengchun An (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The degradation trends of MCPA, 2, 4-D and nitrofen in soils under the simulated conditions in the laboratory was performed. They were incubated in three kinds of soils with different contents of organic matter. Their contents in soils were determined at a period of time. It was discovered that their contents were diminished gradually with the time. Without thinking of the effect of different microbe in soils, the stability of three pesticides seems to have a relation with the contents of organic matter and the value of pH. Herbicides degraded more quickly in the soils with higher contents of organic matter than those with lower contents of organic matter. The half-life value of MCPA, 2, 4-D and nitrofen in black soil was 28. 6d, 27. 3d, 71. 5d and in red soil 223. 6d, 31. 4d and 97. 6d respectively. Phenixyacetic acid herbicides are more stable in the acid soils.
Keywords: MCPA; 2, 4-D; nitrofen; soil; degradation; organic matter

农药在环境中的残留及持久性是评价该化合物对环境的危害性或对生态环境的冲击程度, 并依此制定相应的合理使用准则的重要依据. 苯氧羧酸类除草剂 2 甲 4 氯和 2, 4-D 以及除草醚在土壤中的降解研究已有报道^[1~4]. 2 甲 4 氯、2, 4-D 和除草醚是我国用量较大且使用时间很长的品种, 本研究结合我国使用这几种除草剂的情况, 以及我国土壤的特点, 在室内模拟条件下研究这几种除草剂在土壤中的降解行为.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: SP-501 型气相色谱仪, 氚源电子捕获检测器; Shimadzu LC-3A 液相色谱仪, UVD-2 型 254nm 固定波长紫外检测器; QZX-C 空气浴振荡器; K-D 浓缩器; LXJ-64-01 离心机; IB-81 Program incubator(日本产).

试剂: 2 甲 4 氯, 2, 4-D, 纯度> 99%; 除草醚, 德国

进口, 纯度> 99%; 高纯氮, 北京普莱克斯实用气体有限公司; 五氟苄基溴、甲苯、二氯甲烷、甲醇、丙酮、碳酸钾、硫酸、无水硫酸钠, 分析纯; 二次蒸馏水(自制).

本试验所用土壤的基本性质如表 1 所示.

表 1 降解试验所用土壤的基本性质

地点	北京百花山	北京肖庄	江西鹰潭
质地	粉砂质壤土	粉砂质壤土	砂质粘壤土
颜色	黑土	褐土	红土
pH	6. 92	8. 27	4. 84
OM/%	9. 35	2. 75	0. 77
砂粒/%	34. 9	37. 2	56. 2
粉粒/%	55. 6	53. 8	23. 0
粘粒/%	9. 5	9. 0	20. 8

1.2 实验方法

基金项目: 中国科学院资源与生态环境研究重大项目 B
作者简介: 苏允兰(1974~), 女, 硕士研究生.
收稿日期: 2000-03-14
* 通讯联系人

土壤培养: 将含有 2 甲 4 氯、2, 4-D 和除草醚的土壤放在温度为 21.0℃ 恒温箱中培养, 模拟田间 35% 的含水量, 每隔一定时间取出样品测定它们在土壤中的含量, 分别在 7, 14, 21, 31, 90 和 200d 6 个时间进行测定, 前 3 次取土样 2g, 后 3 次取土样 5g, 做平行样。

样品处理: 2 甲 4 氯和 2, 4-D 的测定按照文献[5] 进行, 将土样置于 100ml 锥形瓶中, 加入 12.5ml pH = 0.25 的稀硫酸, 5ml 甲苯, 于恒温振荡器上振荡 1h, 倾出混浊液到离心管中, 再加入 5ml 甲苯, 振荡 5~10min, 倾出混浊液, 合并倾出液, 以 4000r/min 离心 10~15min。然后用吸管吸取最上层溶液, 过无水硫酸钠干燥柱后浓缩至 1ml。然后加入 4ml 丙酮, 30μl 30% 碳酸钾水溶液, 200μl 1% 五氟苄基溴丙酮溶液, 混匀, 室温下放置 5h 后, 再加入 2ml 甲苯浓缩, 用甲苯定容至 1ml, 在 GC-ECD 上定量分析。色谱条件为: 玻璃填充柱 (φ2.5~3mm × 3m), 填充 1.5% OV-17 + 2% QF-1/chromosorb-W (DMCS) 80~100 目, 柱温 200℃, 汽化室温度 250℃, 检测室温度 210℃, 柱前压 2.6 × 10⁵ Pa。2 甲 4 氯和 2, 4-D 的保留时间分别为 6.33min 和 8.93min。根据保留时间用外标法峰高定量。

除草醚的样品处理参照文献[6]进行, 将土样置于 100ml 锥形瓶中, 加入 15ml CH₂Cl₂, 恒温振荡器上振荡 30min。倾出有机相, 残渣再各用 5ml CH₂Cl₂ 振荡 3 次, 每次振荡 10min, 合并倾出液, 过无水硫酸钠干燥柱后浓缩至干, 用甲醇定容至 1ml, 在 HPLC 上定量分析。色谱条件为: C₁₈ 不锈钢柱[25cm × 4.6mm (i.d.)], 柱温 35℃, 流动相为甲醇: 水 (80: 20, V/V), 流速 1ml/min, 检测波长 254nm, 除草醚的保留时间为

4.70min。

2 结果和讨论

2.1 2 甲 4 氯、2, 4-D 在 3 种土壤中的降解曲线
大量研究表明, 绝大多数农药在土壤中的降解呈现一级动力学规律:

- dc/dt = kc

式中, k 为降解速率常数, c 为农药在土壤中的浓度。将上式积分得:

ln c = - kt + b (1)

式中, b 为积分常数。将 ln c 对 t 作图得一斜率为 k 的直线, 而降解半衰期:

T_{1/2} = ln2/k (2)

MCPA 与 2, 4-D 在所实验的黑土、褐土和红土中的降解动态如图 1、2 所示。

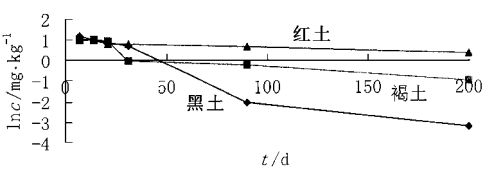


图 1 MCPA 在土壤中的残留动态

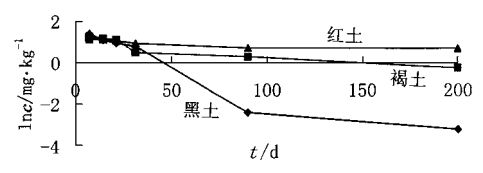


图 2 2, 4-D 在土壤中的残留动态

2.2 MCPA 和 2, 4-D 半衰期的计算

将所得数据进行回归处理, 获得关系式见表 2。

表 2 MCPA 和 2, 4-D 的降解半衰期

土类	MCPA				2, 4-D			
	ln c	r	T _{1/2}		ln c	r	T _{1/2}	
红土	- 0.0031t + 0.9495	- 0.9534	223.6		- 0.0023t + 1.0695	- 0.8684	301.4	
褐土	- 0.0101t + 0.8887	- 0.9094	68.6		- 0.0074t + 1.1042	- 0.9199	93.7	
黑土	- 0.0242t + 1.2136	- 0.9586	28.6		- 0.0254t + 1.3018	- 0.9359	27.3	

MCPA 在上述 3 种土壤中的降解速率为黑土 (T_{1/2} = 28.6d, 下同) > 褐土 (68.6d) > 红土 (223.6d); 2, 4-D 在土壤中的降解速率为黑土 (27.3d) > 褐土 (93.7d) > 红土 (301.4d)。在同一种土壤中, 其培养的温度与水分含量的条件相同。MCPA 和 2, 4-D 的降解各有差异。在褐土和红土中, MCPA 的降解速率均快于 2, 4-D; 而在黑土中 MCPA 的降解速率略慢于 2, 4-D。

农药在土壤中消失至不能被检出所需的时间:

式中, c₀ 为土壤中农药的初始含量, c_t 为农药不能被检出时的含量, 即方法的最小检测限。本研究中, MCPA 最小检测限为 0.007mg/kg, 2, 4-D 为 0.038mg/kg, 至此可得在本实验条件下, MCPA 在上述土壤中完全降解所需要的时间为 12.8T_{1/2}, 即 366~2862d; 2, 4-D 则需要 10.4T_{1/2}, 即 284~3135d。

2.3 影响 MCPA 和 2, 4-D 在土壤中降解的因素

研究表明, MCPA 和 2, 4-D 在土壤中的降解速率与土壤的有机质含量及 pH 值有一定的相关性.

(1) 半衰期与土壤有机质含量的关系 试验结果见图 3, 将数据进行回归处理, 获得如下关系式.

MCPA:

$$y = - 18.531x + 186.43 \quad r^2 = 0.6533$$

2, 4-D:

$$y = - 26.436x + 254.21 \quad r^2 = 0.6898$$

结果表明, 半衰期与有机质含量大致呈线性关系, 土壤中有机质含量越高, 除草剂的半衰期越短, 所以除草剂在有机质含量高的黑土中比在有机质含量低的红土中要降解得快.

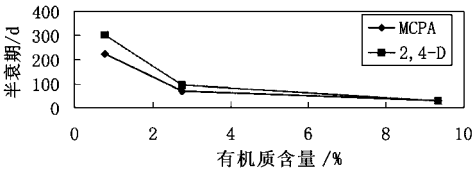


图 3 半衰期与有机质含量的关系

(2) 半衰期与 pH 的关系 MCPA 和 2, 4-D 在土壤中的降解速率与土壤的 pH 值大小的关系较为复杂. 在呈中性的黑土(pH = 6.92)中降解较快, 在带碱性的褐土(pH = 8.27)中略慢, 而在酸性的红土(pH = 4.84)中最慢. 这与这 2 种化合物本身属酸性物质, 在酸性土中较为稳定有关.

Smelt 等人发现涕灭威亚砷等农药在砂土中比在粘土中降解得慢, 这是因为砂土的 pH 值较低, 而农药在碱性条件下易降解, 从图 4 中可以看出, 在红土中的半衰期最长的另一个原因可能是其 pH 值太低.

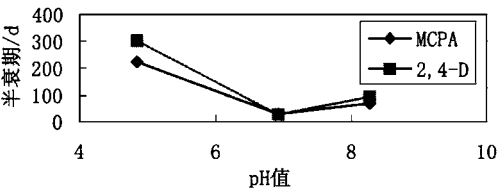


图 4 半衰期与 pH 值的关系

2.4 除草醚在土壤中的降解曲线

除草醚相对于 2 甲 4 氯和 2, 4-D 化学性质稳定, 常温下贮存 2 年其有效成分含量基本不变, 其在土壤中的残留动态见图 5.

将数据进行回归处理, 获得如下关系式.

黑土: $\ln c = - 0.0097t + 3.1179$

$$r^2 = 0.7870 \quad T_{1/2} = 71.5d$$

红土: $\ln c = - 0.0071t + 3.4563$

$$r^2 = 0.8500 \quad T_{1/2} = 97.6d$$

除草醚在红土中的降解速率比 MCPA 和 2, 4-D 快, 但在黑土中的半衰期要比 MCPA 和 2, 4-D 长 3 倍, 除草醚在土壤中完全降解至不能被检出(0.1mg/kg)所需时间为 $8.98T_{1/2}$, 即 642~ 876d. 在高有机质含量土壤中除草醚的降解很困难, 可见其在田间条件下更不易降解.

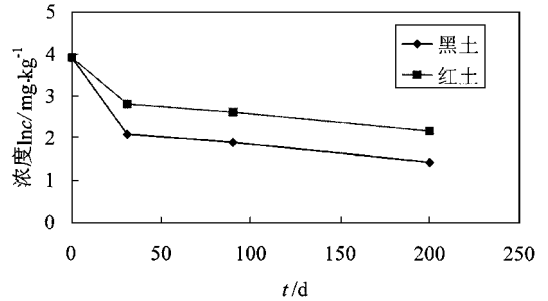


图 5 除草醚在土壤中的残留动态

3 结 语

室内模拟研究表明, 在 $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 和 35% 含水量的条件下, 2 甲 4 氯、2, 4-D 和除草醚在所试验的黑土、褐土和红土中均属于非持久性农药, 但其在土壤中仍具有较长的半衰期. 它们在土壤中完全降解需经历 1~ 3 年. 在相同的条件下, MCPA 更易于降解, 而除草醚则较为稳定. 在未考虑土壤中存在微生物差异的情况下, 表征出土壤中有有机质含量似乎影响农药在土壤中的降解速率, 有机质含量高的土壤中的农药具有较快的降解速率; 土壤中苯氧羧酸类除草剂在酸性条件下更趋于稳定.

参考文献:

- 1 Fomsgaard I S. Degradation of Pesticides in Subsurface Soils, Unsaturated Zone—— A Review of Methods and Results. J. Environ. Anal. Chem., 1995, 58: 231~ 245.
- 2 Smith A E, Aubin A J. Loss of Enhanced Biodegradation of 2, 4-D and MCPA in a Field Soil Following Cessation of Repeated Herbicide Application. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1994, 53(1): 7~ 11.
- 3 Dictor M C et al. Proceedings of International Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology, Sigtuna, Sweden: 1992, 284~ 290.
- 4 Tu C M. Effects of Herbicides and Fungicides on Microbial Activities in Soil. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1994, 53(1): 12~ 17.
- 5 渠锋, 莫汉宏等. 2 甲 4 氯在土壤中吸附常数的测定. 环境科学, 1999, 20(3): 69~ 71.
- 6 渠锋, 莫汉宏, 安凤春. 反相高效液相色谱法检测水、土壤中的除草醚. 农业环境保护, 1999, 18(2): 79~ 80.