

^{14}C 甲磺隆在土壤中的可提态残留 结合态残留和矿化

叶庆富¹, 邬建敏², 孙锦荷¹ (1. 浙江大学原子核农业科学研究所, 杭州 310029; 2. 浙江大学理学院化学系)

摘要: 在实验室培养条件下, 从质量平衡角度, 研究了 ^{14}C 甲磺隆在 7 种土壤中形成结合残留(^{14}C BR)、可提态残留(^{14}C ER)以及矿化为 $^{14}\text{CO}_2$ 的规律;同时对 ^{14}C BR的主要影响因子及其在腐殖质中的分布规律进行了研究. 结果表明: ① ^{14}C 甲磺隆在土壤中形成的 ^{14}C ER, 其含量与土壤 pH 呈显著正相关. 甲磺隆母体化合物在 7 种土壤中的半减期为 13.3 ~ 66.6 d, 降解速率常数 λ (d^{-1}) 与 pH 呈显著负相关. ② ^{14}C 甲磺隆在 7 种土壤中形成的 ^{14}C BR, 其含量在培养初期的 20 d 内, 与土壤 pH 呈显著负相关且与土壤粘粒含量呈显著正相关;而培养 20 d 后, ^{14}C BR 的含量只与土壤 pH 呈显著负相关. pH 是 ^{14}C 甲磺隆在土壤中形成 BR 的主要影响因子. ^{14}C 甲磺隆在 7 种土壤中的 ^{14}C BR 的最大值约为引入量的 19.3 % ~ 52.6 %. ③在整个培养试验过程中, 7 种土壤中的 ^{14}C BR 主要分布在富啡酸和胡敏素中, 但其分布在胡敏酸中的相对百分比比较小. 因此, 在 ^{14}C 甲磺隆形成 BR 的过程中, 富啡酸的作用 > 胡敏素 > 胡敏酸. ④在整个培养试验期间(180 d), ^{14}C 甲磺隆在 7 种土壤中通过三嗪杂环开环矿化为 $^{14}\text{CO}_2$ 的量约占引入量的 12.9 % ~ 27.0 %, 其在碱性土壤中更难被矿化为 $^{14}\text{CO}_2$.

关键词: ^{14}C 甲磺隆; 结合残留; 可提态残留; 矿化; 土壤

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-07-0062

^{14}C Extractable Residue, C bound Residue and Mineralization of ^{14}C Labeled Metsulfuron methyl in Soils

Ye Qingfu¹, Wu Jianming², Sun Jinhe¹ (1. Institute of Nuclear agricultural Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Chemistry Department, Zhejiang University)

Abstract: The purpose of the present study was to investigate ^{14}C -extractable residue(^{14}C ER), ^{14}C -bound residue(^{14}C BR) and mineralization of ^{14}C -labeled metsulfuron-methyl in soils. The main factors affecting ^{14}C BR formation and the distribution pattern of ^{14}C BR in humus were also discussed in details. The results were as follows: (1) The total ^{14}C ER content of ^{14}C metsulfuron-methyl in seven kinds of soil was positively related to soil pH and negatively related to clay content significantly during the initial 20 days of incubation, however, only positively relation to soil pH was found after 30 days of incubation. Moreover, the half-life values of ^{14}C metsulfuron-methyl parent compound derived from ^{14}C ER in soils tested ranged from 13.3 to 66.6 days. The degradation rate coefficient λ (day^{-1}) was negatively related to soil pH. (2) The ^{14}C BR content of ^{14}C metsulfuron-methyl in soils was significantly negatively related to soil pH and positively related to the clay content during the initial 20 days of incubation, but only was significantly negatively related to soil pH after 30 days incubation. Again, the soil pH was found to be the dominant factor affecting BR formation of ^{14}C metsulfuron-methyl among the basic properties of soil. The maximum content of ^{14}C BR of ^{14}C metsulfuron-methyl in the soils accounted for 19.3 % ~ 52.6 % of applied amount. (3) During the whole periods of the incubation, the ^{14}C BR of ^{14}C metsulfuron-methyl in the soils was found to be mainly associated with fulvic acid and humin. The relative percentage of ^{14}C BR in fulvic acid was higher than in humin, while the content of the ^{14}C BR distributed in humic acid only account for less than 1 % of applied amount. Therefore, fulvic acid played an important role in the process of BR formation of ^{14}C metsulfuron-methyl. (4) About 12.9 % ~ 27.0 % of applied amount of ^{14}C metsulfuron-methyl was mineralized to $^{14}\text{CO}_2$ through opening ^{14}C -triazine ring in soils tested after 180 days of the incubation. It was difficult for ^{14}C metsulfuron-methyl to mineralize to $^{14}\text{CO}_2$ in an alkaline soil.

Key words: ^{14}C metsulfuron-methyl; extractable residue; bound residue; distribution; soil

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777021)

作者简介: 叶庆富(1963 ~), 男, 副研究员, 博士. 主要从事环境科学、生物物理学与化学生物学等方面研究.

收稿日期: 2002-02-09; 修订日期: 2002-06-28

甲磺隆是一种广谱、高效的磺酰脲类除草剂^[1~3]。国内外对甲磺隆的作用机制^[1,4]、降解途径^[1,4~9]、环境行为^[1,4,10~15]以及不同作物敏感性^[1,4,9]等方面进行了大量研究,结果表明除碱性土壤外,大多数土壤中的甲磺隆可提态残留(extractable residue, ER)的半减期(母体化合物的半减期)通常为 3~10 周^[1,4,9],但其对后茬作物会产生长期的药害^[1,4,9,16,17]。与甲磺隆化学结构相近的同类除草剂(绿磺隆)在土壤中的结合残留(bound residue, BR^[20])对水稻具药害作用^[18,19]。¹⁴C-甲磺隆在土壤中形成的 BR 最高可达引入量的 48 %^[21]。叶庆富等试验(另文发表)证实¹⁴C-甲磺隆在土壤中的 BR 对油菜也具有植物药害作用。因此,仅依据农药残留常规方法(只研究 ER)所取得到的结果,尚不能全面评价甲磺隆的环境行为和归宿等问题。从质量平衡角度看,¹⁴C-农药进入土壤后可转化成 3 个部分:¹⁴C-ER、¹⁴C-BR 和¹⁴CO₂。系统分析¹⁴C-甲磺隆在不同土壤中形成 ER、BR 以及矿化为 CO₂ 的规律;明确其在土壤中形成 BR 的主要影响因子和规律;BR 在不同土壤腐殖质中的分布规律等,将有助于阐明甲磺隆在不同土壤中的 ER 和 BR 特性以及 BR 产生植物药害的机理等。鉴于此,本文利用¹⁴C 示踪技术,从质量平衡角度,系统研究了¹⁴C-甲磺隆在不同土壤中形成¹⁴C-ER、¹⁴C-BR 以及矿化为¹⁴CO₂ 的规律,并对其在土壤中形成 BR 的主要影响因子和规律以及在腐殖质中的分布规律进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

(1)材料 ¹⁴C-甲磺隆^[22](标记在均三嗪 4 位杂环碳上,放射化学纯度为 97 %,比活度为 1.71 × 10⁷ Bq/mol),甲磺隆色谱标样(纯度 98 %,美国 Chemical Service 公司)、闪烁液 A(10g PPO + 0.5g POPOP + 350 mL 乙二醇乙醚 + 650 mL 二甲苯)、闪烁液 B(Hisafe-3,芬兰 Wallac 公司)、甲醇(HPLC 级)、乙腈(HPLC 级)、冰醋酸(HPLC 级)、双蒸水、乙酸乙酯(AR)和 C₁₈固相萃取柱(10 mm × 100 mm,自制)等。

(2)仪器 Waters 高效液相色谱系统(美

国), C₁₈柱(4.6 mm × 250 mm Discovery, 5 μm), Wallac 414 液体闪烁测量仪(芬兰 Wallac 公司), OX-600 生物氧化燃烧仪(美国 Harvey 公司), Delta-640s pH 计(美国)。

1.2 实验方法

1.2.1 ¹⁴C-甲磺隆在土壤中的引入和提取方法

从过 1 mm 筛的 7 种风干土壤(基本性质见表 1)中各称取 3 份土,每份 240.00g,置于 500 mL 三角烧瓶中,分别加入¹⁴C-甲磺隆(3.3 × 10⁴ Bq),在通风橱内搅拌均匀并抽去全部甲醇,调节含水量至 60 %田间最大持水量(60 % WHC),进一步搅拌混匀。将 20 mL 闪烁瓶悬挂于三角烧瓶的橡皮塞下,瓶内装 10 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液以捕捉¹⁴C-CO₂。在 25 ± 1 °C 下避光培养,培养期间通过称器皿重量以控制土壤含水量。分别于处理后的 1、5、10、20、30、45、60、90、120、150 和 180d 采样分析,每次取

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Properties of the soil used		土壤	OM	CEC	粘粒	粉粒	砂粒
编号	土壤类型	pH	/g·kg ⁻¹	/cmol·kg ⁻¹	/ %	/ %	/ %
1	黄筋泥田	5.36	15.7	13.70	39.0	41.4	19.9
2	红砂田	5.61	11.3	12.34	17.2	7.4	75.4
3	紫大泥田	5.82	20.3	15.88	22.1	50.3	27.6
4	滨海盐土	9.04	9.5	7.13	24.3	71.1	4.6
5	青紫泥田	6.2	40.6	25.10	35.3	60.6	4.1
6	黄斑泥田	6.22	31.5	28.50	38.0	57.0	5.0
7	黄松土	6.50	30.5	10.83	8.0	71.3	20.8

相当于 10g 风干土的培养鲜土。提取时每 10g 土中各加入 50 mL 甲醇,振荡提取 2h,离心(4000r/min) 15 min,重复提取 5 次,合并提取液,提取液于旋转蒸发器中减压浓缩并定容至 50 mL(用于 ER 分析)。连续提取后的土壤残渣,供 BR 研究。

1.2.2 ¹⁴C-ER 的测定

(1)可提态残留中¹⁴C 的放射性活度测定 吸取 1 mL 提取液于闪烁瓶中,加入 10 mL 闪烁液 A,用 Wallac 414 液闪仪测量¹⁴C 放射性活度,3 次重复,计算¹⁴C-ER 总量。

(2)可提态残留中母体化合物的 HPLC 分析 于培养 5、10、20、30、45、60 和 90d 取样分

析,在甲醇提取液中加入 20 mL 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 缓冲液(pH10.0),蒸去甲醇,残液用 0.45 μm 膜超滤,滤液用 0.5 mol/L HCl 调 pH 至 3.3(缓慢调节),然后过自制的 C_{18} 固相萃取柱进行固相萃取与纯化.固相萃取方法如下:先用 0.1%醋酸溶液平衡柱子,将经过 0.45 μm 膜超滤的样品流过 C_{18} 柱,流速 3 mL/min.再用 0.1%醋酸溶液淋洗柱子,去水溶性杂质,最后用乙酸乙酯淋洗,流速 1 mL/min,收集含 ^{14}C -甲磺隆的洗脱液,常温下减压蒸去乙酸乙酯,用甲醇定容供 HPLC 分析(由于甲磺隆在甲醇溶液中不太稳定,样品搁置时间不宜太长).HPLC 分析条件如下:流动相 A 为 100%乙腈、B 为 0.1%的醋酸溶液, A/B = 40:60(V/V),流速 1 mL/min,检测波长 $\lambda = 254\text{nm}$,外标法定量,进样量 20 μL .

1.2.3 ^{14}C -BR 的测定方法

(1) 总 ^{14}C -BR 的测定方法 称取 1.00g ^{14}C -BR 风干土,在 Harvey OX-600 生物氧化仪中燃烧 4 min, ^{14}C - CO_2 用 15 mL 闪烁液 A(另加 17.5%乙醇胺)吸收,经燃烧回收率校正,计算 10.0g 土中的总 BR 量,记为 A_t .

(2) ^{14}C -BR 在腐殖质中分布的测定方法 称取 5.00g BR 风干土,采用丘林法进行腐殖质(富啡酸、胡敏酸和胡敏素)分级,土液比 1:10.合并 0.1 mol $\cdot$ L $^{-1}$ NaOH 和 0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$ NaOH 的提取液(含富啡酸和胡敏酸),浓缩并定容至 100 mL.吸取 1 mL 浓缩液加 15 mL Hisafe-3 闪烁液,用液闪仪测放射性活度,得出 10g 土中 ^{14}C -富啡酸 + ^{14}C -胡敏酸的活度,记为 $A_{\text{FA}+\text{HA}}$.余下的浓缩液用 H_2SO_4 调节 pH 至 1~1.5,置 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中 3~4h,静置过夜.过滤,得胡敏酸(在滤纸上),滤液为富啡酸.将滤纸烘干(70 $^{\circ}\text{C}$),并用生物氧化仪燃烧,测放射性活度.经燃烧回收率校正,得到 10g 土中 ^{14}C -胡敏酸的放射性活度,记为 A_{HA} .

$A_{\text{FA}+\text{HA}} - A_{\text{HA}} = A_{\text{FA}}$ 即为 ^{14}C -富啡酸的放射性活度.而 $A_t - A_{\text{FA}+\text{HA}} = A_{\text{Hum}}$ 即为 ^{14}C -胡敏素的放射性活度.

1.2.4 ^{14}C -甲磺隆矿化为 $^{14}\text{CO}_2$ 的含量测定

将吸收了 $^{14}\text{CO}_2$ 的 0.5 mol/L NaOH 溶液用蒸馏水稀释,并定容至 50 mL.吸取 2 mL 稀释液加入含 10 mL 闪烁液(Hisafe-3)的液闪测量瓶中,避光一段时间(去化学发光),然后测量其放射性活度.

2 结果与讨论

2.1 ^{14}C -ER 中甲磺隆母体化合物的消失动态

7 种土壤(Soil1 ~ Soil7) ^{14}C -ER 中 ^{14}C -甲磺隆母体化合物的消失规律如图 1 和表 2 所示.图 1 和表 2 表明,可提态残留中的 ^{14}C -甲磺隆母体化合物在 Soil1 ~ Soil7 中的降解均满足一级动力学方程. Soil1 ~ Soil7 相应的降解速率常数依次为 0.0520、0.0515、0.0511、0.0104、0.0370、0.0383 和 0.0284 d $^{-1}$,半减期分别为 13.3、13.5、13.6、66.6、18.7、18.1 和 24.4 d.从降解速率看,酸性土壤(Soil1、Soil2、Soil3、Soil5 和 Soil6) > 中性土壤(Soil7) >> 碱性土壤(Soil4).偏相关分析(SPSS 统计分析软件)结果表明(表 2),降解常数 λ 与土壤 pH 呈显著负相关,并且间满足如下关系: $\lambda = 0.1132 - 0.0117\text{pH}$ ($r = 0.942$, $F = 39.7$, $p < 0.001$).由此可见, pH 是影响甲磺隆降解的主要因子.已有研究表明^[1],中性分子形式存在磺酰脲类除草剂,其脲桥键上的羰基碳更易受水分子的亲核进攻而发生水解,而在阴离子状态时因负电荷在脲桥键上的离域性,使羰基碳正电性降低,致使水分子对其亲核进攻能力降低,不易发生水解.甲磺隆分子的 pK_a 值为 3.64,因而在酸性土壤中,主要以中性分子存在,而在中性及偏碱性土壤中,以阴离子形式为主.因此本文结果与上述结论相吻合.上述结果还表明,在大多数土壤中, ^{14}C -甲磺隆母体化合物的可提态残留半减期较短,因此,仅以 ER 中母体化合物的变化规律尚不能合理解释土壤中甲磺隆残留对作物的长期药害现象,有必要研究 ER 总量变化动态以及 BR 的形成、分布和变化规律.

2.2 不同土壤中 ^{14}C -ER 总量的变化规律

不同土壤中源于 ^{14}C -甲磺隆的 ^{14}C -ER 总量的变化规律如图 2 所示.由图 2 可见,在整个培

养试验过程中,土壤中的¹⁴C-ER 总量,碱性土壤(Soil4) 明显高于其它 6 种土壤.在培养 60 天内,¹⁴C-ER 总量,Soil 7 大于 Soil 1、Soil 2、Soil 5 和 Soil 6,但培养 60 天后,Soil 7 与 Soil 1、Soil 2 和 Soil 5 之间无明显差异;而 Soil 3 和 Soil 6 中的¹⁴C-ER 含量,除培养第 90 天和第 120 天外,其它培养时间里,与 Soil 1、Soil 2、Soil 5 中的¹⁴C-ER 含量差异不显著.

偏相关分析(SPSS 统计软件) 结果表明(见表 3), 培养初期的 20d 内,7 种土壤中的¹⁴C-ER 含量(ER_t , t 为培养时间) 与土壤 pH 呈显著正

表 2 图 1 拟合曲线的表达式、显著性分析及 ER 中¹⁴C-甲磺隆母体化合物的半减期
Table 2 Expression formulae of the fit curves in Fig.1 and the half-life of ¹⁴C-chlorosulfuron parent compound in ¹⁴C-extractable residues

土壤 编号	表达式 ¹⁾	相关系数 (r)	F 值	P 值	半减 期/ d
1	$Y_1 = 102.4e^{-0.0520t}$	0.986	219.6	<0.001	13.3
2	$Y_2 = 100.8e^{-0.0515t}$	0.985	204.1	<0.001	13.5
3	$Y_3 = 101.1e^{-0.0511t}$	0.992	386.5	<0.001	13.6
4	$Y_4 = 105.1e^{-0.0104t}$	0.991	323.2	<0.001	66.6
5	$Y_5 = 102.1e^{-0.0370t}$	0.995	678.9	<0.001	18.7
6	$Y_6 = 101.6e^{-0.0383t}$	0.993	439.2	<0.001	18.1
7	$Y_7 = 104.5e^{-0.0284t}$	0.996	776.4	<0.001	24.4

1) 引入量的百分比, t : 时间(d).
相关, 并与土壤粘粒含量呈显著负相关(见表达式 2); 即培养初期, 在粘粒含量低的碱性土壤中,¹⁴C-ER 的总量较高. 培养 20d 后, 7 种土壤中的¹⁴C-ER 含量只与土壤 pH 呈显著正相关. 由于表达式 2 可简化为表达式 1(尽管误差增加, 相关系数下降, 但相关性仍显著), 而且偏相关分析时综合考虑了土壤 pH、粘粒、OM 和 CEC 等因子的作用, 据此可以得出, 在整个培养试验过程中, 土壤 pH 是影响¹⁴C-甲磺隆在土壤中形成可提态残留的主要因子. 这主要是因为甲磺隆母体分子及其水解产物均为质子给体或受体, 因而 pH 对分子的电性及疏水性产生极大影响, 从而导致化学反应性及其与土壤基质的吸附和结合能力(如静电作用, 疏水作用) 均发生显著变化, 最终影响到其 BR 的形成及矿化速率, 所以 ER 的总量也随 pH 发生变化.

¹⁴C-甲磺隆引入土壤并经 150d 培养后, 除 Soil 4 外, 在其它 6 种土壤中,¹⁴C-ER 的总放射性活度约为引入放射性活度的 30%. 根据表 2 的表达式可计算出¹⁴C-ER 中的¹⁴C-甲磺隆母体化合物(培养 150d 时) 仅占引入量的 0.04% ~ 1.5%, 因此, 培养 150d 时的¹⁴C-ER 中以¹⁴C-降解物居多. 由于降解物一般不具植物药害^[1,7], 而此时可提态中母体化合物的浓度已不足以导致植物药害. 结合残留生物有效性试验证实, 甲磺隆在土壤中的结合残留物对油菜具有药害(另文发表). 因此, 甲磺隆对后作的药害可能主要由 BR 产生, 这有待进一步研究证实.

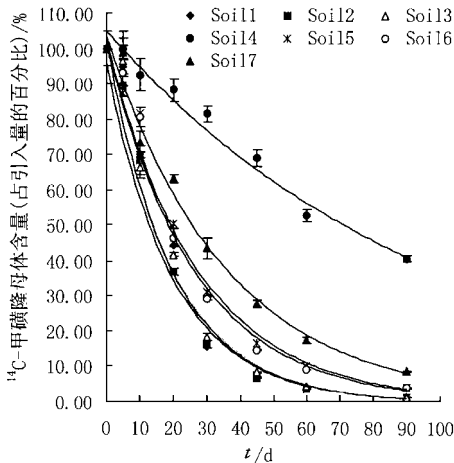


图 1 土壤¹⁴C-ER 中甲磺隆母体化合物的消减动态

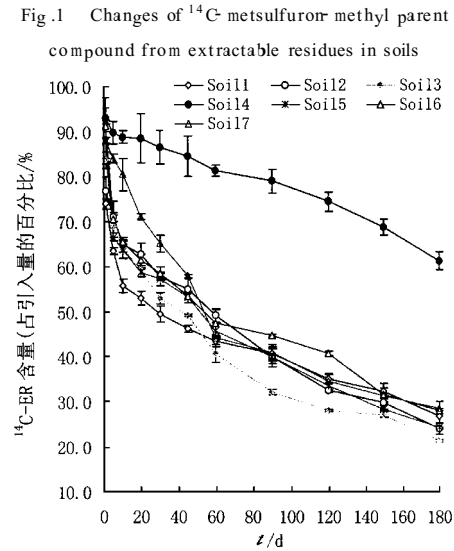


图 2 ¹⁴C-甲磺隆在不同土壤中的¹⁴C-ER 的变化动态

Fig.2 Dynamics of ¹⁴C-ER of ¹⁴C-metsulfuron methyl in soils

表 3 ¹⁴C 甲磺隆 ER 含量与土壤性质间的关系

Table 3 Relationship between soil properties and extractable residue of ¹⁴C-chlorsulfuron in soils

培养时间 / d	表达式	相关系数 r	F 值	P 值
5	ER ₅ = 30.68 + 6.70pH 或	0.885	13.54	0.014
	ER ₅ = 44.95 + 6.07pH - 0.39clay	0.973	35.98	0.003
10	ER ₁₀ = 16.23 + 8.26pH 或	0.891	19.25	0.007
	ER ₁₀ = 31.26 + 7.59pH - 0.41 clay	0.983	57.35	0.001
20	ER ₂₀ = 7.42 + 9.01 pH 或	0.950	45.81	0.001
	ER ₂₀ = 18.09 + 8.54pH - 0.292clay	0.992	126.79	0.000
30	ER ₃₀ = 9.69pH - 0.87	0.977	104.71	0.000
45	ER ₄₅ = 10.06pH - 7.18	0.975	97.89	0.000
60	ER ₆₀ = 10.55pH - 17.13	0.935	34.62	0.002
90	ER ₉₀ = 11.66pH - 29.19	0.940	37.82	0.002
120	ER ₁₂₀ = 12.04pH - 37.15	0.943	40.14	0.001
150	ER ₁₅₀ = 11.24pH - 36.32	0.938	36.91	0.002
180	ER ₁₈₀ = 10.71 pH - 37.88	0.956	52.60	0.001

2.3 不同土壤中¹⁴C 甲磺隆矿化为¹⁴CO₂ 的动态规律

¹⁴C 甲磺隆在 7 种土壤中矿化为¹⁴CO₂ 的动态规律如图 3 所示.由图 3 可见,在 Soil 2 ~ Soil 3、Soil 5 ~ Soil 7 的 5 种土壤中,¹⁴C 甲磺隆通过三嗪杂环开环(¹⁴C 标记在三嗪杂环上)矿化为¹⁴CO₂ 的总体趋势是相似的,至培养 180d 时,约有引入量的 27 %被矿化为¹⁴CO₂.而在 Soil 1 中,其矿化为¹⁴CO₂ 的总体趋势与上述 5 种土壤有差异;但矿化为¹⁴CO₂ 的总量,至培养 180 天时也达到引入量的 22.4 %,与 Soil 2 ~ Soil 3、Soil 5 ~ Soil 7 的矿化总量无明显差异.

在整个培养试验期间(180d),碱性土壤(Soil4)中仅有 12.9 %的¹⁴C 甲磺隆被矿化为¹⁴CO₂.¹⁴C 甲磺隆在碱性土壤中不易矿化与其在碱性土壤中不易降解有关(见图 2).

依据同位素平衡原则(引入的总放射性活度 = ¹⁴C BR + ¹⁴C ER + ¹⁴CO₂ 的放射性活度),可估算出培养第 150 天时,¹⁴C BR 的总放射性活度约占引入量的 50 % (此时,¹⁴C ER 的放射性活度约为引入量的 30 %, ¹⁴CO₂ 的活度约占引入量的 17.5 % ~ 24.6 %).此结果表明,此时¹⁴C ER 已不占主导地位.因此,对土壤中¹⁴C 甲磺隆 BR 进行研究,很有必要.

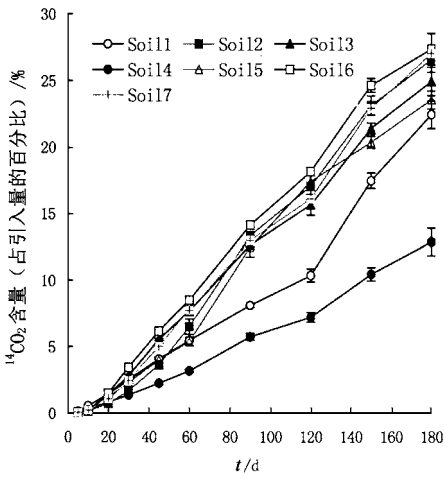


图 3 土壤中¹⁴C 甲磺隆矿化为¹⁴CO₂ 动态变化

Fig. 3 Changes of the percentage of ¹⁴C- metsulfuron methyl mineralized to ¹⁴CO₂ in soils

2.4 不同土壤中¹⁴C 甲磺隆结合残留的变化规律及影响因素

¹⁴C 甲磺隆在不同土壤中形成的¹⁴C BR 的变化规律如图 4 所示.由图 4 可见,培养初期的 20d 内,在 Soil 2 ~ Soil 3、Soil 5 ~ Soil 6 的 4 种土壤中,¹⁴C 甲磺隆形成的¹⁴C BR 随时间的变化规律并无明显差异,其含量均随培养时间增加而快速增加;但培养 20d 后,4 种土壤中的¹⁴C BR 随时间的变化规律则存在明显的差异.在培养 60d 内,Soil 1、Soil 4 和 Soil 7 这 3 种土壤中的¹⁴C BR 随时间变化的总体趋势与上述 4 种

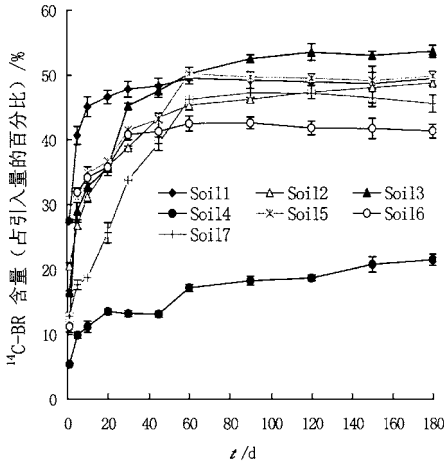


图 4 土壤中¹⁴C 甲磺隆结合残留的变化动态

Fig. 4 Dynamics of ¹⁴C-BR of ¹⁴C- metsulfuron methyl in soils

土壤存在明显差异.试验结果还表明,培养 60d 后,7 种土壤中的 ^{14}C -BR 随时间的变化量均较小. ^{14}C -BR 最大值,Soil1 ~ Soil7 依次为引入量的 48.5 %、46.5 %、52.6 %、19.3 %、49.7 %、42.0 %和 46.5 %.除潮土(Soil4) 外,其它 6 种土壤中的 ^{14}C -BR 约占引入量的一半. Pons 等^[21] 早先的研究也发现,经 98d 培养后, ^{14}C -甲磺隆在酸性土壤中的 BR 最大值约占引入量的 48 %.由此可见,甲磺隆易在土壤中形成 BR.

偏相关分析的结果表明(表 4),在培养 20d 内,7 种土壤中的 ^{14}C -BR 含量(BR_t , t 为培养时间)与土壤 pH 呈显著负相关,并与土壤粘粒含量呈显著正相关(见表达式 2),因此,在施药后短时间里, ^{14}C -甲磺隆在酸性和粘粒含量高的土壤中更易形成 BR,这与 ^{14}C -甲磺隆在酸性和粘粒含量高的土壤中不易形成 ER 的结果相一致.施药 30d 后,7 种土壤中的 ^{14}C -BR 仅与土壤 pH 呈显著负相关.由于表达式 2 可简化为表达式 1(尽管误差增加,相关系数下降,但相关性仍显著),而且偏相关分析时综合考虑了土壤 pH 粘粒、OM 和 CEC 等因子的作用,据此可以得出,在整个培养试验过程中,影响土壤中 ^{14}C -甲磺隆结合残留的主要因子为土壤 pH.

表 4 ^{14}C -甲磺隆在土壤中形成的 ^{14}C -BR 与土壤性质间的关系

Table 4 The relationship between soil properties and BR of ^{14}C -chlorsulfuron in soils				
培养时间/d	表达式	相关系数 r	F 值	P 值
5	$\text{BR}_5 = 71.0 - 6.93\text{pH}$ 或	0.846	12.6	0.016
	$\text{BR}_5 = 54.3 - 6.20\text{pH} + 0.459\text{Clay}$	0.995	183.5	0.000
10	$\text{BR}_{10} = 79.4 - 7.78\text{pH}$ 或	0.853	13.3	0.015
	$\text{BR}_{10} = 61.5 - 6.99\text{pH} + 0.492\text{Clay}$	0.991	106.5	0.000
20	$\text{BR}_{20} = 83.1 - 7.86\text{pH}$ 或	0.926	29.9	0.003
	$\text{BR}_{20} = 71.2 - 7.34\text{pH} + 0.326\text{Clay}$	0.993	133.4	0.000
30	$\text{BR}_{30} = 95.0 - 9.03\text{pH}$	0.964	66.1	0.000
45	$\text{BR}_{45} = 101.1 - 9.64\text{pH}$	0.985	163.6	0.000
60	$\text{BR}_{60} = 100.6 - 9.01\text{pH}$	0.944	41.0	0.001
90	$\text{BR}_{90} = 100.3 - 8.85\text{pH}$	0.939	37.2	0.002
120	$\text{BR}_{120} = 100.4 - 8.84\text{pH}$	0.937	36.0	0.002
150	$\text{BR}_{150} = 96.5 - 8.22\text{pH}$	0.942	39.2	0.002
180	$\text{BR}_{180} = 96.8 - 8.23\text{pH}$	0.943	40.0	0.001

2.5 ^{14}C -BR 在土壤腐殖质中的分布规律

从表 5 结果不难得出,在整个培养试验过程中, ^{14}C -甲磺隆在 7 种不同类型土壤中形成的 ^{14}C -BR,主要分布在富啡酸和胡敏素中,且前者大于后者;而分布在胡敏酸中的 ^{14}C -BR 含量很小,这一结果表明,在 ^{14}C -甲磺隆 BR 的形成过程中,富啡酸的作用 > 胡敏素 > 胡敏酸.一般认为,富啡酸和胡敏素表面带有大量的芳环、羧基、羰基和羟基等,可能与 ^{14}C -甲磺隆和/或降解物形成疏水作用、偶极作用、离子交换作用以及氢键等.因此, ^{14}C -甲磺隆和/或降解物易与富啡酸和胡敏素形成 ^{14}C -BR,至于胡敏酸中 ^{14}C -BR 含量较少的原因,有待于进一步探讨.

3 结论

(1) ^{14}C -甲磺隆在土壤中形成的 ^{14}C -ER 总量与土壤 pH 呈显著正相关.不同土壤 ^{14}C -ER 中的甲磺隆母体化合物的降解均满足一级反应动力学方程,其在 Soil 1 ~ Soil 7 中的半减期为 13.3 ~ 66.6d,降解常数 λ 与 pH 呈显著负相关, pH 是影响其母体化合物降解的主要因子.

(2) ^{14}C -甲磺隆在 7 种土壤中的 ^{14}C -BR 含量,在培养初期的 30d 内,与土壤 pH 呈显著负相关,并且与土壤粘粒含量呈显著正相关;而培养 30d 后, ^{14}C -BR 含量只与土壤 pH 呈显著负相关.土壤 pH 是 ^{14}C -甲磺隆在土壤中形成 BR 的主要影响因子. ^{14}C -甲磺隆在 Soil 1 ~ Soil 7 中的 ^{14}C -BR 的最大值,分别占引入量的 48.5 %、46.5 %、52.6 %、19.3 %、49.7 %、42.0 % 和 46.5 %.

(3) 在整个培养试验过程中, ^{14}C -甲磺隆在 7 种不同类型土壤中的 ^{14}C -BR,主要分布在富啡酸和胡敏素中,并且分布在前者中的相对百分比大于后者;而 ^{14}C -BR 分布在胡敏酸中的相对百分比比较小.因此,土壤中 ^{14}C -甲磺隆 BR 的形成过程中,富啡酸的作用 > 胡敏素 > 胡敏酸.

(4) 在整个培养试验期间(180d), ^{14}C -甲磺隆在 7 种土壤中矿化为 $^{14}\text{CO}_2$ 的量约占引入量的 12.9 % ~ 27.0 %,其在碱性土壤(Soil4) 中更难被矿化为 $^{14}\text{CO}_2$.

表 5 不同时间 ¹⁴C-BR 在富啡酸、胡敏素和胡敏酸中的分布变化

Table 5 Variation of ¹⁴C-BR associated with humic substances during different incubation periods

培养时间/d	腐殖质	分布在腐殖质组分中的 ¹⁴ C-BR 含量(占引入量的百分比)/%						
		Soil1	Soil2	Soil3	Soil4	Soil5	Soil6	Soil7
5	FA	35.79	24.88	24.56	7.56	24.43	24.47	12.44
	Hu	4.79	1.81	4.38	2.29	6.61	7.36	5.18
	HA	0.12	0.10	0.11	0.04	0.05	0.08	0.08
10	FA	37.12	24.11	25.19	7.69	24.50	26.11	13.11
	Hu	7.79	6.93	7.29	3.36	10.14	7.83	5.49
	HA	0.22	0.16	0.23	0.09	0.18	0.22	0.16
20	FA	38.40	27.91	26.25	8.21	26.59	26.76	15.76
	Hu	7.87	7.58	9.22	5.15	9.91	8.76	9.77
	HA	0.33	0.41	0.27	0.14	0.22	0.23	0.21
30	FA	37.94	30.06	30.47	8.27	25.57	27.43	18.34
	Hu	9.44	8.26	14.21	4.72	15.52	13.02	15.15
	HA	0.39	0.48	0.48	0.17	0.37	0.34	0.34
45	FA	36.75	32.27	32.77	8.42	25.73	27.17	20.30
	Hu	11.1	10.55	14.15	4.47	17.05	13.55	18.56
	HA	0.44	0.56	0.54	0.17	0.42	0.61	0.50
60	FA	37.25	33.59	34.94	9.68	25.92	25.75	26.70
	Hu	11.57	11.11	14.66	7.37	23.84	16.12	19.07
	HA	0.66	0.58	0.59	0.17	0.46	0.60	0.47
90	FA	36.84	34.63	37.94	10.34	24.60	26.29	27.40
	Hu	11.69	10.85	13.81	7.77	24.36	15.64	19.22
	HA	0.69	0.71	0.75	0.19	0.70	0.71	0.61
120	FA	37.24	36.06	38.66	10.77	25.22	25.74	28.42
	Hu	10.79	10.26	13.98	7.74	23.54	15.24	17.90
	HA	0.85	0.95	0.84	0.20	0.69	0.79	0.74
150	FA	36.42	35.92	39.21	12.07	26.05	25.32	28.09
	Hu	11.31	11.08	12.93	8.10	22.24	15.61	17.57
	HA	0.89	0.97	0.86	0.22	0.82	0.78	0.73
180	FA	37.33	36.14	39.46	13.50	26.83	25.71	27.31
	Hu	11.15	11.62	13.21	7.76	22.11	14.78	17.34
	HA	0.90	0.95	0.87	0.25	0.86	0.85	0.80

参考文献:

1

Brown HM. Mode of action, crop selectivity, and soil relations of sulfonylurea herbicides. *Pesticide Science*, 1990, **29** (3) :263 ~ 281 .

2

Beyer EM, Duffy MJ, Hay JV, Schlueter DD. Sulfonylureas. In *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*, ed Kearney P C et al. New York: Marcel Dekker Inc., 1988, 117 ~ 189 .

3

Ray TB. Site of action of chlorsulfuron: Inhibition of valine and isoleucine biosynthesis in plants. *Plant Physiol.*, 1984, **75**(3) : 827 ~ 831 .

4

Blair AM, Martin TD. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. *Pestic. Sci.*, 1988, **22** (3) :195 ~ 219 .

5

Sabadie J. Chemical acidic hydrolysis of metsulfuron-methyl. *Weed Res.*, 1990, **30**(6) :413 ~ 419 .

6

Sabadie J. Degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in the presence of humic acids. *Weed Res.*, 1993, **33** (5) :397 ~ 407 .

7

Hemmamda S, Calmon M, Calmon JP. Kinetics and hydrolysis mechanism of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl. *Pestic. Science*, 1994, **40**(1) :71 ~ 76 .

8

Yutai Li, Zimmerman WT, Gorman MK, Reiser RW, Forgiel AJ, Haney PE. Aerobic soil metabolism of metsulfuron-methyl. *Pestic. Sci.*, 1999, **55**(4) :434 ~ 445 .

9

李德平. 磺酰脲类除草剂在土壤中的物理化学行为. *土壤*, 1996, **28**(3) :128 ~ 133 .

10

Smith AE. Persistence of the herbicides [¹⁴C]chlorsulfuron and [¹⁴C]metsulfuron-methyl in prairie soils under laboratory conditions. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, 1986, **37** (5) :698 ~ 704 .

11

Walker A, Welch SJ. The relative movement and persistence in soil of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl and triasulfuron. *Weed Res.*, 1989, **29**(5) :375 ~ 383 .

12

Walker A, Cotterill EG, Welch SJ. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.*, 1989, **29**(4) :281 ~ 287 .

13

Eleni KS, Eleftherohorinos IG, Gagianas AA, Sficas AG. Phytotoxicity and persistence of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl, triasulfuron and tribenuron-methyl in three soils. *Weed Res.*, 1993, **33**(5) :355 ~ 367 .

14

Vicari A, Catizone P, Zimdahl RL. Persistence and mobility of chlorsulfuron and metsulfuron under different soil and climatic conditions. *Weed Res.*, 1994, **34**(3) :147 ~ 155 .

15

Junnila S, Heinonen-Tanski H, Erviö LR, Laitinen P. Phytotoxic persistence and microbiological effects of chlorsulfuron and metsulfuron in Finnish soils. *Weed Res.*, 1994, **34**(6) :413 ~ 423 .

16

姚东瑞, 叶贵标. 磺酰脲类除草剂残留与降解研究进展. *农药*, 1997, **36**(7) :32 ~ 37 .

17

秦虎强, 孙逊. 麦田应用甲磺隆等除草效果及残留药害研究. *陕西农业科学*, 1993, (4) :16 ~ 19 .

18

陈祖义, 程薇, 成冰. ¹⁴C-甲磺隆的土壤结合残留及其有效性. *南京农业大学学报*, 1996, **19**(2) :78 ~ 83 .

19

孙锦荷, 郭江峰, 叶庆富. 结合态¹⁴C-绿磺隆和/或其降解物的释放与释出物的组成研究. *核农学报*, 2000, **14**(5) :295 ~ 300 .

20

Gevao B, Semple KT, Jones KC. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 2000, **108**(1) :3 ~ 14 .

21

Pons N, Barriuso E. Fate of metsulfuron-methyl in soils in relation to pedoclimatic conditions. *Pestic. Sci.*, 1998, **53** (4) :311 ~ 323 .

22

叶庆富, 孙锦荷. ¹⁴C-甲磺隆的鉴定方法研究. *浙江大学学报*, 2001, **27**(1) :73 ~ 77 .