

多效唑在土壤中降解、吸附和淋溶作用*

徐瑞薇 胡钦红 靳伟 方慧珍 徐家基 严兴祥

(中国科学院南京土壤研究所, 南京, 210008)

(江苏省农药研究所)

摘 要

本文研究了植物生长调节剂多效唑(MET)在土壤中的环境引为, MET在土壤中降解较缓慢并随土壤环境条件而异, 淹水厌氧条件比旱地好氧条件降解更缓慢, 灭菌土壤中未见明显降解。微生物培养试验表明, MET对真菌有明显抑止作用, 以MET为唯一营养源的培养基上能生长出几种放线菌。在三种供试土壤中, MET在高有机质含量的黑土中吸附常数远大于黄棕壤和潮土; MET的淋溶则在砂粒含量较高和有机质含量较低的潮土中最快, 黑土最慢, 黄棕壤居间。

关键词: 多效唑, 降解, 吸附, 淋溶。

多效唑(Multi Effect Triazole, 以下简称MET)是八十年代国外开发的三唑类植物生长调节剂, 国际通用名: Paclobutrazol。MET的生物学效应、对植物生理的调控机理以及在农作物上的应用已有报导^[1-3], 我国江、浙、赣等地已广泛应用于水稻秧苗、油菜等大田作物上, 收到控长、促蘖、防败苗、增穗增产等效果, 但也曾发现高剂量对后茬作物产生不良影响以及厂家周围农田作物生长异常、土壤中有明显残留等现象。Williams(1983)曾在果树喷施MET后发现高有机质土壤中三年后尚残留30%, 砂土中残留2%, 并认为与灌溉、淋溶有关^[3-4], 除此而外, 尚未见MET环境行为的报导。本文研究MET在土壤中的行为, 为预测该农药的环境后果提供科学依据。

试 验 部 份

1. 试验材料

1.1 土壤样品的采集、处理和理化性质

试验选择了我国主要土类中具有广泛代表性的黑土、潮土、黄棕壤土样(荒地土壤, 均未用过MET)为研究材料, 采样深度为0—20cm, 按照常规方法对试样进行处理和基本理化性质的测定^[5], 结果示于表1。

1.2 试剂和吸附剂

丙酮、二氯甲烷、石油醚(60—90℃)均为分析纯, 经重蒸和无水硫酸钠脱水, 浓缩50倍后色谱进样无干扰峰; 氟罗里硅土(60—100目)和活性炭(20—40目), 按规定作活化处理备柱层析用; MET标样(99.9%), 江苏省农药所提供。

* 本文为国家自然科学基金资助项目部分内容。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Properties of soils

土壤	采样地点	pH1:1	有机质(%)	粘粒(%)	砂粒(%)
黑土	黑龙江省北安	5.54	6.50	33.1	28.0
潮土	河南省封丘	8.25	0.65	17.9	51.1
黄棕壤	江苏省南京	7.03	1.53	26.7	35.0

2. 仪器设备

日本岛津GC-9A气相色谱仪; C-R3A数据处理器; 氮磷检测器; 玻璃色谱柱1m×3mm, 内装2%OV-17/Chromosob W(60—80目)。

恒温室; 振荡器; 37cm×1.3cm内径的玻璃层析柱; 离心机; 旋转蒸发器; K. D浓缩仪及其必要的玻璃仪器。

3. 残留分析测试方法

3.1 样品的预处理

抽提 取50g土样用丙酮水混合溶液(丙酮:水=7:3)100ml浸泡, 充分搅拌使土壤分散于溶液中, 不时搅拌, 放置过夜, 第二天离心分出上清液, 取1/2清液置K. D浓缩器中去除丙酮。然后转移至分液漏斗中, 加50ml二氯甲烷, 10ml饱和氯化钠溶液, 振荡10min, 静置分出二氯甲烷, 将水相再用25ml二氯甲烷萃取二次后弃去, 合并有机相, 置旋转蒸发器中浓缩至5ml左右, 待柱层析净化。

柱层析 柱上下两端各装2g无水硫酸钠, 中间依次装入5g氟罗里硅土和0.2g活性炭。将上述浓缩液倒入层析柱后, 用丙酮:石油醚(3:7)淋洗, 收集0—100ml淋洗液置K. D浓缩器浓缩近干, 再加石油醚1ml, 待色谱分析。

3.2 定量分析

标准溶液 准确称取MET标准品25mg, 用甲醇溶解定容至25ml, 得1000ppm标准溶液。

色谱条件 柱温230℃, 检测器、气化室均为250℃, 空气150ml/min, 氢气3.6ml/min, 氮气50ml/min, 进样量2μl。在本文试验条件下, MET保留时间为5.1min, 以外标峰高法定量。本方法土壤中MET的最低检测浓度为0.01ppm。

3.3 添加回收率

用未经MET处理的土样, 添加已知量MET标样后, 按上述方法分析检测。添加量为0.5ppm, 回收率为84%, 标准方差5.4, 变异系数6.4%; 添加量为0.02ppm, 回收率为85.3%, 标准方差3.7, 变异系数4.3%。

结 果 与 讨 论

1. 多效唑的水解作用

水解作用是评价有机物在环境中持久性的主要反应之一, 试验按照OECD制定的实验准则^[7]。首先, 分别用pH为3.0, 7.0和9.0缓冲液配制MET溶液(10ppm), 置于 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 水浴中(避光)水解, 5d后测定MET的水解率, 结果表明, MET的浓度变化小于10%, 用外推法计算MET水解半衰期均大于1.5 a。进一步在较强碱性条件下(用0.02mol/l NaOH溶液, pH=12.7)进行水解试验($50 \pm 1^\circ\text{C}$ 水浴, 先后21d), 试验结果表明, 溶液中MET含量变化亦小于10%, 说明MET属不易水解化合物。

2. 多效唑在土壤中的降解

2.1 不同类型土壤中的降解

称取试验土壤50g 30份, 分别置于200ml三角瓶中, 加水湿润后在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 作预培养, 两周后, 分别加MET标样, 使土壤中MET浓度达到2mg/kg土, 土壤中水分达到60%最大田间持水量(以后隔日滴加无菌水, 保持水分), 置 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 培养箱中培养, 于0, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49d定期取土样分析(重复三次), 测定MET的残留量, 结果见图1。图1所示三种土壤中MET均有缓慢降解趋势, 以一级反应方程拟合推算半衰期分别为: 黄棕壤87d, 潮土106d和黑土188d, 试验说明MET在土壤中降解速度较慢, 土壤组成性质不同对之有一定影响。

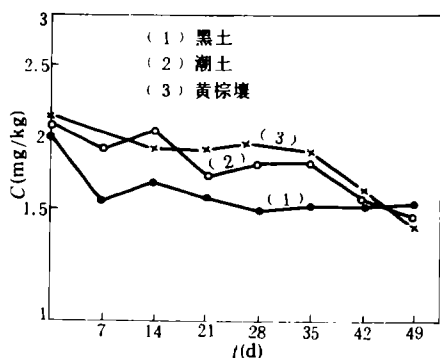


图 1 多效唑在不同类型土壤中的降解

Fig. 1 Degradation of Paclobutrazol in different type of soils

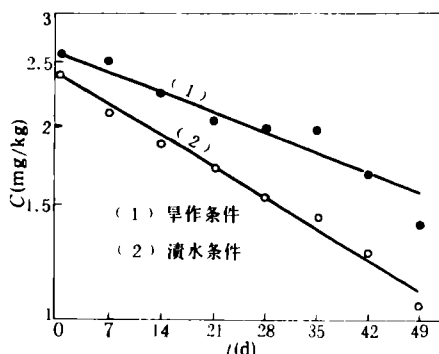


图 2 多效唑在模拟旱作和淹水条件土壤中的降解

Fig. 2 Degradation of Paclobutrazol in aerobic and anaerobic soils

2.2 多效唑在不同处理土壤中的降解

称取黄棕壤土样50g置200ml三角瓶, 共75瓶分三组, 第一组在模拟旱作条件下培养(60%土壤最大持水量); 第二组土壤先经灭菌处理, 同样在旱作条件下培养; 第三组模拟淹水条件下培养(加50ml蒸馏水, 土表覆以水层), 分别在培养瓶中加入MET溶液, 使浓度为2mg/kg土, 每周分析MET残留量。试验结果表明, 在灭菌土壤中培养七周未见明显降解, 说明MET在土壤中的降解主要是微生物参与下的生物化学过程; 试验还

表明,在旱作和淹水条件下,土壤中MET均有缓慢降解的趋势,结果如图2所示,其中厌氧的淹水土壤中MET的降解比好氧的旱作条件下明显地更为缓慢。

2.3 多效唑对土壤微生物的影响

采集新鲜土壤(南京黄棕壤),取10g加100ml无菌水制成土壤悬浮液,分别配制马丁培养基、高氏一号培养基和营养琼脂培养基,在每个培养皿中分别放10ml培养基并添加MET溶液(三个浓度处理:0.2、4和10ppm),分别作为培养细菌、放线菌和真菌的培养平板,以1/10、1/1000和1/10000倍的土壤悬浮液0.1ml用无菌玻璃推板平涂于马丁培养基、高氏一号培养基和营养琼脂培养基表面,置28℃培养48h后数菌落数,观察到在添加MET处理的培养皿中,随着MET浓度的增加,菌落数减少,尤其对真菌菌落数的减少很明显并呈浓度效应,对放线菌和细菌的抑止相对较弱。以MET为单一营养源的水洋菜培养基上生长的少数菌落,在高氏一号培养基中能生长出某些放线菌(如链霉菌属的淡紫灰类群(*Lanvendulae*),灰褐类群(*Griseofuscus*)和小单孢菌属(*Micro-monospora*)放线菌。由于放线菌是好气、耐旱和不耐低pH的异养型微生物,在相反条件下,不利于生长。可以认为淹水厌氧土壤和pH较低的黑土中MET降解作用更缓慢,可能与不利于此类放线菌的生长有关。

3. 多效唑的吸附特性

MET在土壤中的吸附作用国内外均未见报导, Freundlich 方程通常用以描述微量有机化学物在水-土体系中的吸附平衡^[9],现以黑土、潮土和黄棕壤为研究材料应用批量法(Batch equilibrium method)进行MET在土壤上的吸附研究。

称取土壤试样4.0g(过20目筛),添加MET使土壤中浓度系列为0.2, 0.5, 1, 2, 5和10ppm,以0.005mol/l CaCl_2 为支持电解质,在25℃恒温室内振荡24h后,离心取上层清液,测定溶液中MET含量 $C(\mu\text{g/ml})$,用减差法计算MET在土壤的吸附量 $X/m(\mu\text{g/g})$ 。将不同初始浓度下达到平衡后所测得的溶液中和土壤吸附的MET量与 Freundlich 方程拟合,在双对数坐标纸上作图(图3),求得 K_d 和 $1/n$ 值和相关系数 r 如表2所示。

由图3和表2可见,在三种不同土壤中,黑土的吸附常数值 K_d 比潮土和黄棕壤的

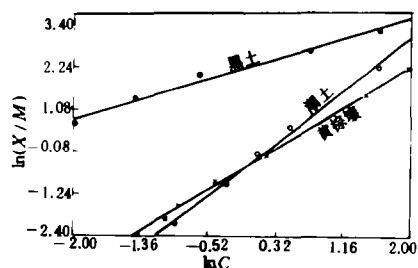


图3 在三种土壤中多效唑的吸附平衡

Fig. 3 Adsorption of Paclobutrazol in soils

表2 多效唑在不同土壤上的吸附参数

Table 2 Adsorption parameters of Paclobutrazol in soils

土壤	黑土	潮土	黄棕壤
参数			
K_d	9.87	0.694	0.649
$1/n$	0.669	1.725	1.353
r	0.995	0.998	0.999

K_d 要高得多,说明MET在黑土上的吸附作用最强,这可以解释为土壤中以分子态存在的MET与土壤有机质之间的范德华力是吸附作用的主要作用机制,因此在有机质高达6.5%的黑土中 K_d 值最高。

4. 多效唑的淋溶行为

淋溶试验用长300mm×内径20mm的玻璃柱装填供试土壤,边装边敲打柱壁使之压实接近原状土容重(约1.25g/ml),土柱填充高度为200mm,从柱底部用蒸馏水使之饱和,并让重力水滴除后,从柱顶滴加已配制好的MET标样250μg,再复以10mm土壤,然后从柱顶加蒸馏水60ml(保持水层连续加入避免有气泡),待柱中淋溶水落干后,取出土样,从柱顶起,切成七段,每段30mm,逐段测定土壤中MET含量,表3为三种供试土壤柱层中MET分布测定结果

表3 多效唑在土柱中淋溶试验结果

Table 3 Leaching of Paclobutrazol in soils column

土壤	测定项目	MET在土柱各段中分布(自柱顶依次分段)(μg)							土柱中持留总量(μg)
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	
黑土		91.91	60.52	8.79	7.11	5.22	1.70	痕迹	175.25
黄棕壤		3.78	18.20	42.55	57.35	5.81	痕迹	痕迹	127.59
潮土		2.70	1.80	4.50	5.72	11.43	19.59	35.85	81.59

从表3所列数据可见,在黑土柱中,从柱顶加入的MET用60ml水淋溶后,在柱上面二段No.1和No.2中持留较多,由于MET在水中有一定溶解度,故淋溶水中不断地带走一部分,但大部份持留在土柱中(175.25μg);潮土柱中加入的MET大部份已从柱内淋出,柱中持留总量为三种土柱中最少(81.59μg),而且大部分分布在柱下端三段中;黄棕壤柱中持留总量居间(127.59μg),主要分布在中间两段No.3和No.4土层中。从三种土壤的组成性质来看,MET在土柱中淋溶快慢和持留寡多,主要与土壤中砂粒含量和有机质含量有关,砂粒含量低、有机质含量高的土壤中淋溶慢,反之则快。

5. 多效唑在田间土壤中的消失动态

田间小区试验在江苏省农药研究所试验地进行(旱地、小区面积10m²,三个重复,喷药量为1.8g/小区,试验日期为1991年5月23日到7月18日),每隔一星期采样分析土壤中MET残留量,共56d,试验结果列于图4。

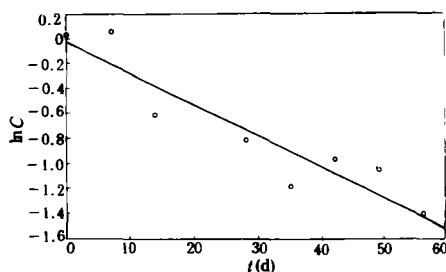


图4 多效唑在田间表土中的消失动态

Fig. 4 Decrease of Paclobutrazol in soil (0—10cm) on field plot

由图4可见,MET在田间土壤中残留量随时间而逐渐减少,在试验条件下,消失速率按一级反应方程拟合为:

$$C = 0.974e^{-0.0248t}$$

$$(n=8, r=0.9331, p=0.05)$$

推算施药地点0—10cm土层中MET的消失半衰期 $t_{1/2}$ 为28d。田间消失较快的现象,除了降解因素以外,还包括了径流、淋溶等途径造成的原施药地点土壤

中MET的减少,由于用药时间正值南京雨季,将使MET较易于经径流和淋溶而迁移到附近或下层土壤或水域。由此可见,对MET类农用化学物质,施用地区的耕作条件和气候

因素对降解、迁移行为的影响很大,其环境归趋和后果更应予以重视。

结 语

1. MET在土壤中降解较缓慢,土壤理化性质不同对降解有一定影响,厌氧淹水条件比好氧旱地条件下降解更缓慢,MET在灭菌处理的土壤中未见明显降解。水解试验表明,MET属不易水解化合物。

2. MET对土壤微生物有抑制作用,对真菌的抑制更明显并呈浓度效应,以MET为唯一营养源的水洋菜培养基上能生长出淡紫灰放线菌、灰褐放线菌和小单孢放线菌。

3. 土壤有机质是吸附作用主要贡献者,故黑土对MET吸附常数远高于黄棕壤和潮土。

4. MET在三种土壤中淋溶速度依次为潮土>黄棕壤>黑土,以砂粒成分高和有机质含量低者淋溶速度愈快。

5. 根据MET在土壤中降解、吸附和淋溶等环境行为,可判断不同地区、不同耕作条件下施用MET的潜在环境影响,在不利于降解而较易经径流、淋溶进入附近水域或土层的地区或季节施用时,应注意其在土壤中的残留和污染水域的后果。

参 考 文 献

- [1] 薛振祥,刘秀娣,1989.多效唑的理化性质和生物效应.浙江农业科学,增刊(作物化学调控技术专辑之二):51—58
- [2] Hiroshi Noguchi,1987. New Plant Growth Regulators and S3307D. *Japan Pesticide in Formation*, 51: 15—22
- [3] 黄海,1984.关于PP333的研究近况.果树科学, (1):4—7
- [4] Williams M W,1983. Use of Bioragulators to Control Vegetative Growth of Fruit Trees and Improve Fruiting Efficiency. *Acta Horticulture*, 146: 97—101
- [5] Struel J E et al.,1986. Plant Height and Yield Response of Rice to Paclobutrazol. *Agronomy Journal*, 78:288—291
- [6] 吴光南,1988.多效唑的开发及其应用前景.江苏农药, (4):4—7
- [7] OECD Chemicals Group,OECD Chemicals Testing Programme, Expert Group "Physical Chemistry",1979. Test Guideline for the Determination of Hydrolysis as a Function of pH. Berlin, OECD-Expert Group. Vol. I, II, A 79. USA
- [8] 中国科学院南京土壤研究所,1978.土壤理化分析.上海科学技术出版社
- [9] Hamaker J W et al.,1979. Organic Chemicals in the Environment. *Marcel Dekker Inc.*,1:49—143

1993年2月7日收到。

STUDY ON DEGRADATION, ADSORPTION AND LEACHING OF PACLOBUTRAZOL IN SOILS

Xu Ruiwei Hu Qinhong Jin Wei

(Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008)

Fang Huizhen Xu Jiaji Yan Xingxiang

(Institute of Pesticide, Jiangsu Province, Nanjing)

ABSTRACT

This paper deals with the studies on degradation, adsorption and leaching of paclobutrazol, as a plant growth regulator, in soil. On the whole, paclobutrazol was shown to degrade rather slowly in all the three soils studied, but more slowly in flooded than in upland condition, and no distinct degradation was found in the sterilized soil. Experiment shows that fungi growth can be inhibited obviously by paclobutrazol. When culture media with paclobutrazol were the only nutrient source, several groups of microbes were grown and they were detected as actinomycetes such as *lanvendulae*, *griseofuscus* and *micromonospora* by using soil enrichment incubation. In the three soils tested the adsorption and leaching of paclobutrazol varied considerably. Thus, paclobutrazol had a comparatively higher adsorbing capacity in the black soil with a fairly high content of organic matter (6.5%) than in the yellow-brown earth and fluvo-aquic soil. However, paclobutrazol was leached the most rapidly in the fluvo-aquic soil due to its high content of sand (51.1%) and low content of organic matter (0.65%), whereas it was leached the most slowly in the black soil, and the yellow-brown earth came intermediate.

Keywords: Paclobutrazol, degradation, adsorption, leaching.