第 43 卷 第 5 期　　土 壤 学 报　　Vol. 43, No. 5
2006 年 9 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　Sep., 2006

Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体对土壤微生物量碳、氮的影响*

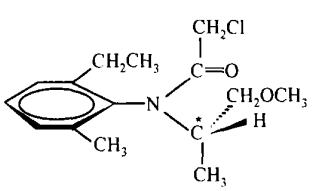
刘惠君　詹秀明　刘维屏
(浙江大学环境科学研究所, 杭州　310029)

EFFECT OF RAC-METOLACHLOR AND S-ISOMER ON SOIL MICROBIAL BIOMASS CARBON AND NITROGEN

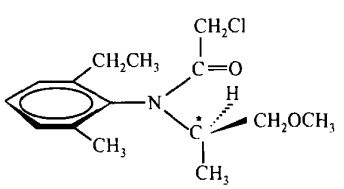
Liu Huijun　Zhan Xiuming　Liu Weiping
(*Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou　310029, China*)

关键词　Rac-异丙甲草胺; S-对映体; 土壤微生物量; 稻秆
中图分类号　X131.3　　**文献标识码**　A

随着手性合成技术的发展, 具有光学活性的农药品种将在市场上占有越来越重要的地位。但目前生产和使用的大部分手性化学物质仍为外消旋体(Racemate, 对映异构体 1∶1 混合物)[1], 研究手性污染物的环境行为、生态效应及潜在毒性时, 一直以来都把外消旋体污染物视为单一化合物, 几乎所有的环境法规也是如此[2]。然而手性物质进入生态环境被生物摄取后, 其各个对映体在体内的活性、代谢等一系列涉及生命活动的过程往往存在对映体选择性, 它们潜在的生物效应大都具有对映体选择性[3,4], 即一个手性化合物中的不同对映体会有不同的毒性。只有在对映体形态水平上研究手性污染物的环境问题才能弄清它们在环境中的行为和效应, 才能就其对人类健康和生态系统的风险性做出准确的评价[5]。异丙甲草胺在全世界 70 多种作物上广泛使用, 原来使用的为异丙甲草胺外消旋体(Rac-异丙甲草胺)。Rac-异丙甲草胺中含有 R-对映体和 S-对映体, 其除草活性主要来自 S-对映体, R-对映体能致突变, 其对映异构体结构式见图 1。S-异丙甲草胺(S-对映体)已实现商品化生产, 然而目前对于 Rac-异丙甲草胺和 S-异丙甲草胺施用后产生的生态安全差异的研究少有涉及。



S-对映体(除草活性组分)



R-对映体(非除草活性组分, 致突变)

图 1　异丙甲草胺的对映异构体

土壤微生物量直接或间接地参与几乎所有的土壤生物化学过程, 在土壤物质和能量的循环和转化过程中起重要的作用[6], 其中土壤微生物量氮和微生物量碳是两种最重要的土壤微生物量。微生物量的变化在一定程度上可以反应外来化合物对土壤的影响程度, 所以常作为研究土壤生态系统的一种研究方法[7]。秸秆作为物质、能量和养分的载体, 是一种宝贵的自然资源。秸秆直接还田是当前乃至今后秸秆

* 国家自然科学基金项目(30270727)和国家杰出青年基金项目(20225721)资助
作者简介: 刘惠君(1970～), 女, 浙江文成人, 副教授, 主要从事农药环境行为研究, 已发表论文 30 余篇。E-mail: liuhuijun@zju.edu.cn
收稿日期: 2005-04-04; 收到修改稿日期: 2005-08-03

资源利用的主渠道[8]。

本研究采用熏蒸提取法测定了 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体对土壤中微生物量氮和微生物量碳的影响,研究 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体对微生物量影响的差异性,为除草剂的环境安全性评价提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤和稻秆

采集浙江大学华家池校区桑树园内 2～10 cm 耕作层土壤,风干过 0.5 mm 筛备用,土壤为网纹简育湿润富铁土。采集浙江大学华家池校区农场稻秆,风干后用 DJ-02 离心粉碎机切碎,过 2 mm 筛备用。

1.2 仪器和试剂

明鉴牌 RXZ 型智能人工气候箱(宁波江南仪器厂),HZ-C 型台式恒温振荡器(太仓市科教器材厂),LNK-801A 型远红外消煮炉(吉林省四平市兴科仪器仪表厂),半微量定氮蒸馏器,岛津 TOC - 500。

Rac-异丙甲草胺标准品(纯度 > 96 %)由杭州农药厂提供原药,经重结晶提纯获得,S-对映体为瑞士诺华作物保护公司生产的 96 %乳油。试剂均为分析纯,水为二次亚沸蒸馏水。

1.3 试验方法

称取供试土壤 500 g 分装于 1 000 mL 烧杯中,按照异丙甲草胺田间推荐用量(低浓度)和田间推荐用量的 10 倍(高浓度) 分别加入 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体,并以 50 ∶1 (土∶稻秆, dry wt.) 的比例加入稻秆,并分别设置不加稻秆(SN)和加稻秆(SA)的对照处理。调节土壤含水量为田间最大持水量的 60 %,置于人工气候箱中恒温 30 ℃,相对湿度 70 %,每天光照 16 h 培养。各处理重复 3 次,于 3、7、13、22、34 和 47 d 定期取样分析。

1.4 分析方法

土壤微生物量的测定采用氯仿熏蒸浸提法[9],熏蒸土和未熏蒸土分别用 0.5 mol L^{-1} K_2SO_4 提取(土∶液 = 1∶2)。土壤全氮测定依据国标 GB 7173 - 87 采用半微量开氏法,提取液在加速剂的参与下,用浓硫酸消煮,碱化后蒸馏出来的氨用硼酸吸收,以酸标准溶液滴定,求出土壤全氮含量。微生物量氮 $B_N = E_N/0.54$,其中,B_N 表示微生物生物量氮;E_N 表示熏蒸和未熏蒸土样提取液中全氮含量之差。

提取液中总有机碳(Ec)采用总有机碳自动分析仪岛津 TOC - 500 测定。微生物量碳 $Bc = Ec/0.45$,其中,Bc 表示微生物生物量碳;Ec 表示熏蒸和未熏蒸土样提取液中总有机碳含量之差。

按《土壤农业化学分析方法》[9]测得土壤和稻秆的理化性质,测定结果列于表 1。

表 1 土壤和稻秆的理化性质

	pH (H_2O)	有机质 OM (g kg^{-1})	总碳 TC (g kg^{-1})	总氮 TN (g kg^{-1})	碳氮比
土壤	7.87	21.0	12.2	8.4	1.45
稻秆	—	721	419	18.0	23.3

2 结果与分析

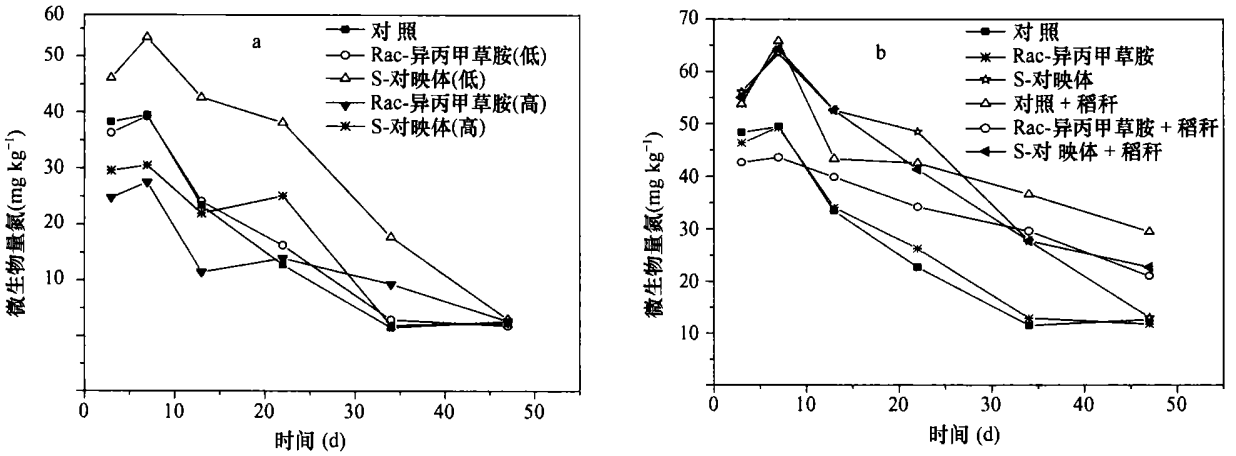
2.1 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体对土壤微生物量氮的影响

培养期间 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体低浓度和高浓度对土壤微生物量氮(B_N)活性的影响见图 2a。结果表明,在整个培养周期,高浓度施用对土壤 B_N 的影响比低浓度的影响大。培养第 3 天和第 7 天时,Rac-异丙甲草胺低浓度处理土壤 B_N 是高浓度处理的 133.0 %和 131.5 %,S-对映体低浓度处理土壤 B_N 是高浓度处理的 141.7 %和 156.5 %,高浓度和低浓度处理的差异一直持续到培养末期。

在整个培养周期,施用 Rac-异丙甲草胺对土壤 B_N 的影响比其 S-对映体大。培养第 3 天和第 7 天时,低浓度时 S-对映体处理土壤 B_N 是 Rac-异丙甲草胺处理的 121.3 %和 128.6 %,高浓度时 S-对映体处理土壤 B_N 是 Rac-异丙甲草胺处理的 113.8 %和 107.9 %;Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体的差异一直持续到培养末期,到培养第 47 天时,Rac-异丙甲草胺处理的土壤 B_N 与对照和 S-对映体处理土壤 B_N 接近。土壤微生物量氮是土壤微生物体中所固定的氮素,是土壤氮素形态中最易受环境和农作措施影响而发生改变的组分,一般来说,其周转速率是土壤有机氮的 5～10 倍[10],在培养期间,低浓度 S-对映体的加入,使土壤微生物体活性增强,导致土壤 B_N 高于对照。

土壤中添加了有机物料稻秆(图 2b),改变了实验土壤的碳/氮比,土壤 B_N 与不加稻秆的土壤相比有一定程度的增加,在添加稻秆的土壤中用常规用药量处理,加稻秆对照是不加稻秆对照的 111.4 %、132.9 %、129.8 %、186.6 %、318.5 %和 234.1 %。添加稻秆的土壤 B_N 随培养时间的变化幅度小于不加稻秆的土壤,在培养后期添加稻秆处理的 B_N 仍保持较高水平,在培养第 47 天,添加稻秆的 Rac-异丙甲

草胺及其 S-对映体处理的 B_N 分别是不加稻秆处理的 178.0 %和 174.6 %。



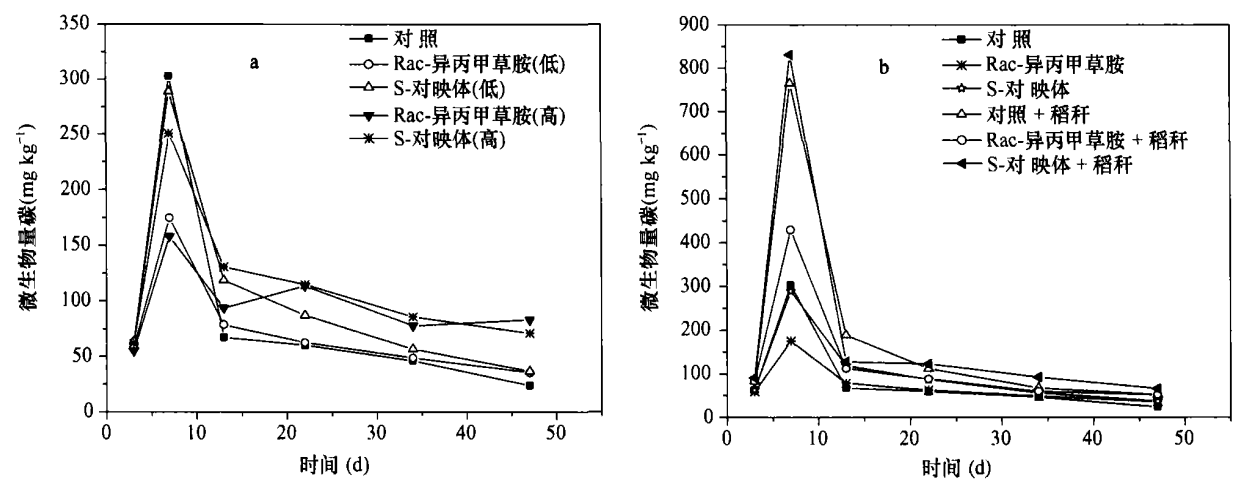
a. 高、低浓度处理;b. 低浓度、添加稻秆处理

图 2　不同浓度的 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体对土壤微生物量氮的影响

2.2　Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体对土壤微生物量碳影响

培养期间 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体低浓度和高浓度对土壤微生物量碳(B_C)活性的影响见图 3a。在培养初期,高浓度施用对土壤 B_C 的影响比低浓度的影响大。培养第 3 天和第 7 天时,Rac-异丙甲草胺低浓度处理土壤 B_C 是高浓度处理的 106.2 %和 110.6 %,S-对映体低浓度处理土壤 B_C 是高浓度处理的 102.9 %和 115.2 %;但是高浓度处理的土壤 B_C 下降的程度低于低浓度处理,第 13 天开始,高浓度处理的土壤 B_C 高于低浓度处理,且这种差异一直持续到培养末期。

在整个培养周期,施用 Rac-异丙甲草胺对土壤 B_C 的影响比其 S-对映体大。培养第 3 天和第 7 天时,低浓度时 S-对映体处理土壤 B_C 是 Rac-异丙甲草胺处理的 108.5 %和 165.2 %,高浓度时 S-对映体处理土壤 B_C 是 Rac-异丙甲草胺处理的 112.3 %和 158.2 %;Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体的差异一直持续到培养末期,到培养第 47 天时,Rac-异丙甲草胺处理的土壤 B_C 与对照和 S-对映体处理土壤 B_C 接近。



a. 高、低浓度处理;b. 低浓度、添加稻秆处理

图 3　不同浓度的 Rac-异丙甲草胺及其 S-对映体对土壤微生物量碳的影响

土壤中添加了稻秆(图 3b),土壤 B_C 与不加稻秆的土壤相比有较大程度的增加,第 3 天,常规用药量处理添加稻秆的土壤中 Rac-异丙甲草胺和 S-对映体处理的土壤 B_C 分别为不加稻秆的 1.42 倍和 1.43 倍;第 7 天,为不加稻秆处理的 2.45 倍和 3.22 倍;添加稻秆各处理土壤 B_C 的变化趋势基本与不加稻

秆处理相似,在培养第 7 天 B_C值最大,第 13 天后逐渐减少,但其含量比不加稻秆处理均有较大程度的增加,到培养末期还保持比较高的数值,第 47 天时 Rac-异丙甲草胺和 S-对映体处理的土壤 B_C分别为不加稻秆第 47 天的 1.45 倍和 1.78 倍。

3 讨论与结论

Rac-异丙甲草胺和 S-对映体高浓度处理比低浓度处理对土壤 B_N和 B_C的影响大。施用相同浓度时 Rac-异丙甲草胺和 S-对映体对土壤微生物量的影响存在差异,高浓度、低浓度以及添加稻秆处理 S-对映体对 B_N和 B_C的影响均小于 Rac-异丙甲草胺的影响,可能是由于土壤中微生物对 S-对映体的降解速率高于对 R-对映体的降解,Rac-异丙甲草胺是 R 型和 S 型对映体等比例混合,R-对映体的存在使其对 B_N和 B_C的影响要更大些。S-对映体只需 Rac-异丙甲草胺的 65 %即可达到相同的除草效果[14],S-对映体的实际田间施用量比其外消旋体低,因此使用 s-异丙甲草胺比目前普遍使用的 Rac-异丙甲草胺对土壤生态更安全。

参 考 文 献

[1] 乔依. 手性农药. 农药译丛,1998,20(4):1～5

[2] Liu W P, Gan J Y, Schlenk D, *et al*. Enantioselectivity in environmental safty of current chrial insecticides. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2005,102 (3): 701～706

[3] Lewis D L, Garrison A W, Wommack K E, *et al*. Influence of environment changes on degradation of chiral pollutants in soils. Nature, 1999, 401:898～901

[4] Ali I, Gupta V K, Aboul-Enein H Y. Chirality: A challenge for the environmental scientists. Current Science, 2003, 84 (2): 152～156

[5] 张智超,李朝阳,张玲,等. 环境样品中手性农药对映体浓度测定方法研究进展. 农药科学与管理,2004,25(2):4～7

[6] 王志明,朱培立,黄东迈,等. 秸秆碳的田间原位分解和微生物量碳的周转特征. 土壤学报,2003,40(3):446～453

[7] Ocio J A, Brookes P C. An evaluation of methods for measuring the soil microbial biomass in soils following recent additions of wheat straw and the characterization of the biomass. Soil Biol. Biochem., 1990,22:685～694

[8] Tianzhi R, Stefano G. Soil bio-indicators in sustainable agriculture. Sci. Agric. Sin., 2000,33(1):68～75

[9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社,2000

[10] 李贵桐,张宝贵,李保国. 秸秆预处理对土壤微生物量及呼吸活性的影响. 应用生态学报,2003,14(12):2225～2228

[11] O'Connell P J, Harms C T, Allen J R F. Metolachlor, S-metolachlor and their role within sustainable weed-management. Crop Protection, 1998,17(3): 207～212

《土壤学报》总被引频次和影响因子等科学指标

年度	总被引频次	影响因子	即年指标
2005	**2 566**	**1.977**	**0.190**
2004	1 692	1.360	0.167
2003	1 422	1.154	0.212
年度	**他引总引比**	**引用刊数**	**基金论文比**
2005	**0.914**	**367**	**0.975**
2004	0.90	204	0.89
2003	0.91	186	0.89

数据来源:2004、2005 年版《中国科技期刊引证报告》;2005 年度《中国期刊引证研究报告》