

# 氟乐灵在土壤中的持留及其 结合残留研究\*

安 琼

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

陈 祖 义

(南京农业大学, 210014)

## 摘 要

本研究揭示了除草剂氟乐灵在不同土壤条件下的持留及其结合残留的形成特征。结果表明: (1) 氟乐灵在供试条件下的持留动态基本符合一级反应动力学方程  $C = C_0 e^{-kt}$ , 半衰期  $t_{1/2}$  的理论值范围为 15 至 40 天, 为中等持留性农药。土壤微生物活性是影响氟乐灵降解的主要因素, 水分条件对该农药的持留性亦有显著的影响, 一般在渍水条件下其降解要比好气条件下快得多; (2) 渍水条件下, 氟乐灵在土壤中培养两周后可检出三种降解物, 据 GC/MS 检定结果可初步确定它们均为母体化合物的脱烷基和还原性衍生物; (3) 在供试条件下, 氟乐灵均可形成土壤结合残留, 结合残留量随试验周期延长而增加, 且与土壤性质和试验条件有关; (4) 仅含结合残留物的土样经高温蒸馏技术处理后所得馏出物的 GC 测定结果表明, 除少量母体化合物外, 结合残留物的主要馏出组分的色谱保留时间与降解物的完全吻合, 看来代谢物与土壤组分结合是氟乐灵在土壤中形成结合残留的一种主要途径。

**关键词** 氟乐灵, 降解, 代谢物, 结合残留

氟乐灵是一种选择性芽前除草剂, 常直接施入土壤以防治大豆、棉花、玉米、花生及油菜等作物耕地中的杂草<sup>[2]</sup>, 近些年一些农技工作者对施用技术加以改进使之适用于水稻田中禾本科杂草的防治。有关该除草剂在土壤环境中的行为已有一些研究报道<sup>[3, 4]</sup>, 但很少涉及它在土壤中的持留动态及结合残留问题。

本研究的目的是: 掌握氟乐灵在我国二种典型土壤中的持留状况, 降解动力学特征和主要降解产物; 了解氟乐灵在土壤中的结合趋势及所形成的主要结合残留物; 同时还将讨论影响上述过程的有关因素。

## 一、实验部分

### (一) 材料和设备

供试土壤为吉林省旱地黑土和江西省第四纪红粘土发育的水稻土, 采集当年未施过农药的田间表

\* 本研究为土壤固物质循环开放实验室资助项目。

土(0—15cm 深),风干后去除植株残体及石砾后磨碎(20 目),贮集备用。土壤理化性质列于表 1。氟乐灵标样为西德进口,纯度 > 99%;实验所需各种有机溶剂如甲醇、乙醚、石油醚、丙酮均经全玻璃装置重蒸纯化。

表 1 供试土样理化性质

Table 1 The properties of soils tested

土壤 Soil	粘粒 Clay (g/kg)	pH	粉粒 Silt (g/kg)	有机质 O.M. (g/kg)	阳离子交换量 CEC (cmol/100g)
黑土	244	7.47	355	32.0	24.70
红壤	153	5.24	422	26.3	7.61

供试  $^{14}\text{C}$ -氟乐灵系中国农科院原子能所标记合成,放射比度为  $1.44 \times 10^3 \text{Bq}/\text{mmol}$ 。

气相色谱 GC-9A, 配  $^{63}\text{Ni}$ -ECD, 毛细管柱 OV-101 长 25m, 工作条件:  $T_c$  160°C 恒温,  $T_d$  250°C, 载气  $\text{N}_2$  流速 1ml/min, 分流比 80:1。

高温蒸馏装置: 双管管式炉配可控程序升温装置, 接收瓶分别置有乙醚、丙酮和石油醚。全系统通氮气保护, 流速 60ml/min。

## (二) 土壤培养

1. 不灭菌处理: 称取备用土壤若干分, 每分 20.0g, 置于 150ml 锥形瓶中, 加入氟乐灵的石油醚液 1ml, 使土壤中氟乐灵浓度达到  $5\mu\text{g}/\text{g}$  或加入  $^{14}\text{C}$ -氟乐灵的甲醇液 1ml, 使土壤中  $^{14}\text{C}$  为  $0.1\mu\text{Ci}/\text{g}$  (约  $3.7 \times 10^3 \text{Bq}$ )。待溶剂挥尽并混匀后加入适量蒸馏水调土壤水分含量, 使土壤分别处于好气和渍水条件, 好气培养调水分含量为田间持水量的 70%, 渍水培养则需保持土表渍水 1cm 深。

2. 灭菌处理: 称取备用土壤若干分, 每分 20.0g, 置于 150ml 锥形瓶中, 经两次高压灭菌后, 加入氟乐灵的石油醚液 1ml, 使土壤中氟乐灵浓度为  $2\mu\text{g}/\text{g}$ , 待有机溶剂挥发后, 加适量灭菌水, 使土壤分别处于好气(水分含量为田间持水量的 70%)和渍水条件(土表渍水 1cm 深)。

土样分别经上述两种方法处理后, 用棉花塞紧锥形瓶瓶口, 所有培养样品均置于 25°C 恒温箱中避光培养, 此期间每周补加入适量蒸馏水(灭菌处理样品中加灭菌水, 整个过程按无菌操作进行)以保持土壤水分条件。

## (三) 氟乐灵土壤残留物的测定

定期取样(一设三瓶)测定土壤中可提性和结合态残留物的含量。

1. 可提性残留物: 每瓶土样(20g)全部转入滤纸筒中(渍水土壤先抽滤除水相)置于索氏萃取器内, 加入甲醇 60—80ml 连续抽提 24 小时, 取甲醇抽提液 10ml 放入已含 50ml 蒸馏水、20ml 饱和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水液和 10ml 石油醚的分液漏斗中, 分液漏斗在震荡器上震荡 20 分钟, 去除水相后, 有机相经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥后待 GC 测定土壤中氟乐灵残留量, 干燥后的有机相还可经浓缩处理后便可由 GC/MS 测定氟乐灵的降解物。

2. 结合残留物: A. 非标记物 经甲醇提取后的土样风干, 60°C 烘制 8 小时, 称取该土样 2.50—5.00g 分置于两个小瓷舟中, 瓷舟放入双管管式炉, 在通氮气的条件下加温至 360°C, 馏出物依次用丙酮、乙醚和石油醚吸收, 吸收液浓缩后待 GC 检测<sup>[5]</sup>。

B.  $^{14}\text{C}$ -标记物 加入  $^{14}\text{C}$ -氟乐灵的土壤经培养后定期取样用甲醇提取, 然后将土样风干并经 60°C 烘制 8 小时, 称此土样 0.5000—1.2000g 消化使土壤中结合态  $^{14}\text{C}$ -残留物释出  $^{14}\text{CO}_2$ ,  $^{14}\text{CO}_2$  以碱液吸收并测定  $^{14}\text{C}$  的比度, 以确定土壤中  $^{14}\text{C}$ -结合残留物的含量。

## 二、结 果

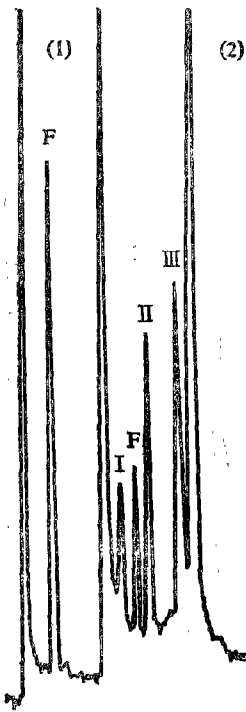
### (一) 氟乐灵 的消失动态和降解物

试验结果表明氟乐灵在未经灭菌的土壤中显示中等以上的持留性。在供试条件下氟乐灵的持留动态都可用一级反应动力学方程  $C = C_0 e^{-kt}$  来描述, 所得降解半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 为 15—40 天(表 2)。从表 2 可以看出: (1) 氟乐灵在好气土壤中的降解更适于一级反应动力学方程, 其相关系数均大于渍水土壤中的相应值; (2) 就同一土壤而言, 渍水条件下氟乐灵的降解速率更大。表 3 列出了氟乐灵在灭菌土壤中的持留动态。氟乐灵在灭菌土壤中的降解也满足  $C = C_0 e^{-kt}$  这一方程式 ( $r > 0.87$ ), 但与未灭菌土壤相比, 降解速率降低了 3—8 倍, 因此降解半衰期也相应增加了 3—8 倍, 使氟乐灵的持留性显著增强。比较氟乐灵在未经灭菌和灭菌过的土壤中的降解动力学特征, 可以看出氟乐灵在土壤中的降解以生物过程占主导。

渍水条件下氟乐灵在红壤中培养二周便可检出三种主要降解物, 其色谱测定结果如图 1 所示。经 GC/MS 检定可初步确定 I 为氟乐灵的完全脱烷基产物  $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟-2,6-二硝基-对甲苯胺, 其质谱图如图 2 所示, 由于苯环上的四个取代基呈强烈的负电性, 与苯环结合甚牢不易破裂, 故碎片峰少且分子离子峰 ( $M/Z$  251) 极强。

### (二) $^{14}\text{C}$ -氟乐灵的土壤结合残留

通过  $^{14}\text{C}$  标记物示踪技术, 我们发现施入土壤的  $^{14}\text{C}$  有相当一部分与土壤作用形成了结合残留物, 此类残留物无法用溶剂萃取出来, 而常使人们低估了农药在土壤中的残留状况。试验结果表明结合  $^{14}\text{C}$  残留物的量随土壤培养时间延长而增加; 就不同土壤而言, 有机质含量高



(1) 氟乐灵标样 (2) 土壤提取样  
F 氟乐灵 I, II, III 降解物  
图 1 土壤中氟乐灵及其降解物的色谱图

(1) Trifluralin standard sample  
(2) Soil extractive  
F: trifluralin; I, II, III: metabolites

Fig. 1 GC of trifluralin and its metabolites in soil

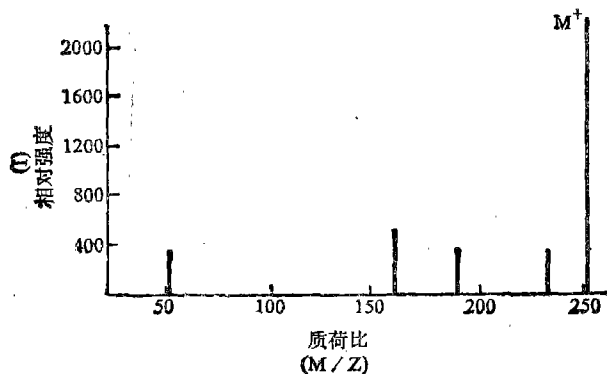


图 2 降解物 I 的 GC/MS 图

Fig. 2 GC/MS of metabolite I

表 2 氟乐灵在不灭菌土壤中的持留动态<sup>1)</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )  
Table 2 Dynamics of trifluralin persistent in non-sterilized soils

土壤 Soil	培养条件 Incubation conditions	培 养 周 期 (天) Incubation time (days)										降解动力学特征 $C = C_0 e^{-kt}$			
		0	5	10	20	30	40	50	75	100	135	速度常数( $k$ )	半衰期( $t_{1/2}$ )	相关系数( $r$ )	
		红壤	好气 渍水	5.000 5.000	4.822 2.640	4.427 0.283	3.020 0.318	— 0.100	2.410 —	1.983 0.030	1.383 0.010	0.775 0.015	0.534 0.006	-0.0173 -0.0456	40.0636 15.1996
黑土	好气 渍水	5.000 5.000	4.610 4.325	3.155 2.067	2.017 0.623	1.583 0.350	1.867 0.797	— 0.757	0.781 0.327	0.337 0.083	0.555 0.245	-0.0184 -0.0237	37.6685 29.2447	0.9244 0.8139	

1) 均为三个重复样品测定结果的平均值。

表 3 氟乐灵在灭菌土壤中的持留动态<sup>1)</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )  
Table 3 Dynamics of trifluralin persistent in sterilized soils

土壤 Soil	培养条件 Incubation conditions	培 养 周 期 (天) Incubation time (days)										降解动力学特征 $c = c_0 e^{-kt}$			
		0	7	14	28	42	75	126	速度常数( $k$ )	半衰期( $t_{1/2}$ )	相关系数( $r$ )				
		红壤	好气 渍水	2.000 2.000	1.790 1.487	1.553 1.383	1.450 1.413	1.393 1.237	1.073 0.935	1.137 0.927	-0.0044 -0.0054	157.5237 128.3520	0.8762 0.8902		
黑土	好气 渍水	2.000 2.000	2.000 1.633	1.707 1.513	1.617 1.440	1.243 1.193	1.055 1.105	1.053 0.809	-0.0056 -0.0063	123.7680 110.0159	0.9034 0.9647				

1) 均为三个重复样品的测定结果的平均值。

的黑土所结合的 $^{14}\text{C}$ 的量明显高于红壤;就不同培养条件而言,渍水土壤能结合更多的 $^{14}\text{C}$ 残留物。在100天培养周期内,土壤所结合的 $^{14}\text{C}$ 最高可达其加入量的20%(图3),显然可提性和结合态残留呈相反的动态变化,即随时间延长,可提性残留量减少而结合态残留量增加。

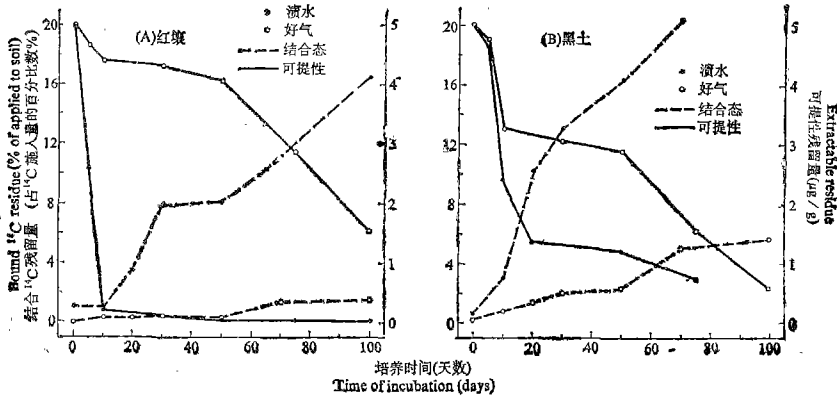


图3 土壤中氟乐灵的可提性和结合态残留动态  
Fig. 3 Extractable and bound residues in soils

### (三) 主要结合残留物

对经甲醇提取的土样(风干后)进行高温蒸馏处理,馏出物分别吸收入丙酮、乙醚和石油醚,吸收液经浓缩后GC测定,结果表明:(1)结合残留物易于被偏极性的丙酮和乙醚吸收,(2)馏出物中除少量氟乐灵母体外,还有其它五种组分,其中有三个组份的色谱保留时间与降解物I、II、III吻合;(3)渍水土壤中主要结合残留物的色谱保留时间与I吻合。

## 三、讨 论

### (一) 影响氟乐灵在土壤中降解的主要因素

氟乐灵在土壤中可通过物理(如挥发)、化学和生物的过程从土壤中消失,我们认为微生物代谢过程是氟乐灵降解的主要途径。其反应为取代氨基的脱烷基化和苯环上硝基的还原等等,影响这些过程的因素首先是微生物种群及其活性<sup>[4]</sup>。由于脱烷基化和硝基还原反应均为苯环上N原子获得电子的过程,所以有利于还原性微生物生长的条件或有利于还原反应的条件将促进氟乐灵的降解。水分含量、pH等方面通过对微生物活性的作用而影响氟乐灵的降解,另一方面也通过其提供的土壤氧化还原条件直接影响到氟乐灵的降解,因而同一种土壤在不同条件下培养,氟乐灵的持留动态显示出极大的差异。如表2所示红壤中氟乐灵在渍水条件下降解异常迅速,其持留量降至加入量的一半时仅需15天左右;但在好气条件下直到第40天,持留量才降低到加入量的一半以下。从试验结果还可看出,渍水条件下红壤中氟乐灵的降解速率要比黑土中的快得多,但在好气条件下黑土中的降解速率稍快。我们认为其原因应归结于:(1)红壤取自水稻田土壤故含较多的还原性微生物,渍水条件下这些微生物可被大大激活且在氟乐灵降解中充当重

要角色;而黑土是旱地土壤,其中还原性微生物相应较少,所以,渍水条件下红壤中的氟乐灵要比黑土中的降解迅速得多;在渍水培养一个月后可从红壤中提出的氟乐灵仅为其加入量的 2%;(2)尽管红壤中富含厌气还原性微生物,但在好气条件下其活性受到抑制,难以在氟乐灵的代谢过程中发挥作用,结果使氟乐灵降解减缓,持留性显得很突出,40 天后仍可从土壤中提出氟乐灵残留  $2.410 \mu\text{g/g}$ , 占加入量的 48.2%。黑土不同的是它含多种好气微生物,其中不乏具有一定代谢能力的种群,40 天后,黑土中可提性残留物仅占加入量的 37.3%。

用一级反应动力学方程来描述氟乐灵在供试条件下的降解过程,由表 2 可发现氟乐灵在好气不灭菌土壤中的降解与理论过程吻合度较高( $r > 0.92$ ),而灭菌条件下黑土中的降解与理论过程吻合度较高( $r > 0.90$ )。尽管本文强调土壤中微生物的种群及活性对氟乐灵的降解起着决定性的作用,但并不排斥其它非生物因素的作用,即在生物降解的同时也进行着一定的非生物降解(表 3)

### (二) 渍水土壤中氟乐灵的主要降解物

氟乐灵在渍水土壤中培养两周后便可检出三种主要降解物(如图 1 所示),但好气土壤均未检出。有关文献介绍<sup>[6]</sup>氟乐灵的代谢途径可能为:脱烷基、硝基还原、苯环上取代基的环化形成苯并咪唑类化合物,在好气条件下主要形成后一种产物。由于供试农药分子上含有多个活性基团,故可通过多种途径降解而且降解产物也是复杂的。鉴于渍水条件有利于还原反应,故推测渍水土壤中所检出的三种降解物属脱烷基和硝基还原产物。经 GC/MS 检定降解物 I 无疑为氟乐灵的完全脱烷基产物  $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟-2,6-二硝基-对甲苯胺;II 和 III 经 GC/MS 检测后只能初步断定为一次脱烷基产物和某种硝基还原成氨基的产物,其结构还需进一步确证。

### (三) 土壤中的结合残留

从图 3 可看到氟乐灵在供试条件下均可形成结合残留物。一般,人们常认为影响土壤组分与外源性污染物结合的原因首先是污染物的结构,例如含酚、芳胺和苯脲等类型结构的农药残留物(包括农药降解物)易与土壤有机质的活性基团作用形成共价键结合残留物,而离子型农药则易与粘粒表面作用形成离子键或进入其晶格中为之所固定<sup>[7]</sup>;其次是土壤理化性质如有机质和粘粒含量等。我们认为本研究中影响土壤中氟乐灵结合残留形成的主要因素如下:

1. 土壤组分: 已有众多资料提出农药残留物与土壤的结合是通过土壤有机质上的活性基团羰基、羧基、酚羟基和酰胺基等的作用<sup>[8,9]</sup>,也有不少资料强调了粘粒成分的重要性<sup>[10]</sup>。由于苯环上的 N 原子带部分正电荷,故显负电性的土壤粘粒易于与之作用,而氟乐灵的苯胺类降解物则易于与土壤有机质结合。总的说来土壤中有有机质或粘粒含量愈高,对农药残留物所具有的结合能力和结合容量愈大,所以无论是在渍水还是在好气条件下黑土中总比红壤中所含的结合态残留物多。

2. 土壤水分条件: 我们发现仅含结合残留物的土壤经高温蒸馏技术处理后其馏出物中除少量氟乐灵外还有三个馏分的色谱保留时间分别与渍水红壤中检出的降解物 I、II 和 III 的色谱保留时间吻合,这说明降解物与土壤组分的作用是形成结合残留物的一种重要途径。而且脱烷基或苯胺类降解物的空间位阻效应较小,更易于与土壤有机质的活性基

闭进行共价结合。土壤水分条件不仅能通过对微生物活性的调控而间接地影响到土壤中结合残留物的形成,而且还能控制氟乐灵在土壤中的降解产物的种类来直接影响结合残留物的形成。例如,渍水土壤中氟乐灵主要代谢成易于与土壤结合的脱烷基和苯胺类降解物。因此,土壤渍水条件有利于氟乐灵形成结合态残留。

3. 其它影响因素:土壤 pH、氧化还原电位、活性  $Fe^{+3}$ 、 $Al^{+3}$  及  $Ca^{+2}$ 、 $Mg^{+2}$  的含量等因素不仅可通过对微生物及腐殖酸活性的作用而间接地影响这个结合过程,在许多情况下还将直接影响或参入这一过程。1982 年 Canter 曾发现无机离子与腐殖酸上的功能团反应后,使腐殖酸的疏水性大大增强而极易于同疏水性外源污染物结合<sup>[11]</sup>。通常人们认为土壤溶液中离子强度越大,土壤对污染物的结合能力越强。无疑这些因素对氟乐灵的土壤结合残留有明显的影晌,但其影响机制尚待探索。

### 参 考 文 献

1. 苏少泉,1989:《除草剂概论》。261—265 页,科学出版社。
2. WSSA, 1978: herbicide handbook, WSSA, 408—409.
3. Smith A. et al., 1988: Loss of trifluralin from clay and loam soils containing aged and freshly applied residues, *Bull. Environ. Toxicol.*, 41: 569—573.
4. Wang Jinhai et al., 1990: The model test of leaching behaviour of trifluralin, lindane and aldicard through the plough layer in three types of soil, *J. Environ. Sci.*, 2(1): 17—25.
5. Khan S. U., 1982: Bound pesticide residues in soil and plants, *Res. Rev.*, 84: 1—25.
6. Golab T. et al, 1979: Fate of <sup>14</sup>C-trifluralin in soil, *J. Agric. Fd Chem.*, 27: 163—179.
7. Bollag J. M. and Loll M. J., 1983: Incorporation of Xenobiotics into soil humus, *Experimentia*, 39: 1221—1231.
8. Liu S-Y et al., 1985: Soil catalyzed complexation of the pollutant 2,6-diethylaniline with syringic acid, *J. Environ. Qual.*, 16: 48—53.
9. Narasa Kalouskova, 1987: Interaction of humid acids with atrazine, *J. Environ. Sci. Health*, B22: 112—123.
10. Calderbank A., 1989: The occurrence and significance of bound pesticides in soil, *Rev. Environ. Cont. Toxic.*, 108: 71—103
11. Cater C. et al, 1982: Binding of DDT to dissolved humic materials, *Environ. Sci. Technol.*, 16: 735—740.

## PERSISTENCE AND BOUND RESIDUE OF TRIFLURALIN IN SOIL

An Qiong

(*Institute of Soil Science, Academia Sinaica, Nanjing, 210008*)

Chen Zhuyi

(*Nanjing Agricultural University*)

### Summary

This paper deals with the characteristics of persistence and bound residue of trifluralin in two soils. The results show that (1) dynamics of trifluralin persistent in soils under the tested conditions basically followed the first-order reaction equation ( $C = C_0 e^{-kt}$ ) with a half-life ( $t_{1/2}$ ) of 15—40 days. The most important factor affecting trifluralin degradation was microbial activity in soil. The water conditions of tested soils would markedly affect persistence of the herbicide as well. In general, the rate of degradation of trifluralin in waterlogged soil was much faster than in aerobic soil. (2) Three metabolites, which were determined by GC/MS as dealkylative and reductive derivatives of parent, were detected after incubation about two weeks in waterlogged red soil. (3) It was found that trifluralin could be bound by soils in considerable amounts. The capacity of soil binding this chemical varied with soil organic matter content, the black soil rich in organic matter could bind more residue than did the red soil. Waterlogged condition was more favourable to the formation of bound residue than aerobic condition in case of the same soil. (4) GC of the distillation products of soil samples containing bound residues by the high temperature distillation technique show that besides small amount of parent compound, they were mainly composed of metabolites. It seems that this herbicide bound residue in soil was mainly formed through the incorporation of the lowly steric hindered reductive derivatives of parent into soil.

**Key words** Trifluralin, Persistent dynamics, Degradation, Metabolite, Bound residue