

# 土壤中<sup>14</sup>C-甲磺隆存在形态的动态研究\*

汪海珍 徐建民<sup>†</sup> 谢正苗 叶庆富

(浙江大学土水资源与环境研究所, 杭州 310029)

**摘要** 利用同位素示踪技术, 在实验室条件下研究了<sup>14</sup>C-甲磺隆在 15 种不同土壤中存在形态的动态变化。结果表明, 土壤 pH 值与甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的降解半衰期、残留量及可提取态残留量呈显著的正相关, 而与结合态残留量呈显著负相关; 土壤微生物的活性越强, 甲磺隆降解速率越快, 但结合态残留量也越高; 土壤中各腐殖质组分和粘粒的含量也影响甲磺隆在土壤中的降解速率和存在形态。土壤中甲磺隆的残留符合一级反应动力学指数方程  $C = C_0 e^{-kt}$ , 拟合方程的复相关系数达到极显著水平。甲磺隆残留与土壤性质之间经逐步回归分析可得到拟合效果较好的方程, 由各自变量的决定系数可知, 土壤 pH 值、微生物生物量碳和有机碳中富啡酸碳所占的比例是影响甲磺隆在土壤中残留的主要因素。

**关键词** <sup>14</sup>C-甲磺隆, 可提取态残留, 结合态残留, 土壤

中图分类号 S153.6<sup>†</sup>2

甲磺隆(Metsulfuron-methyl) 是高效、低毒、广谱性的磺酰脲类除草剂, 它为白色结晶固体, 是一类弱酸性的除草剂,  $pK_a$  为 3.3 熔点为 163~166℃, 在水中溶解度随 pH 值升高而加大<sup>[1~3]</sup>。甲磺隆的杀草谱与绿磺隆相似, 主要应用于麦田防除阔叶杂草和某些禾本科杂草(如黑麦草、野燕麦, 但它对蓼、藜、苋、莧菜属以及水苦苣的活性比较高, 而对猪殃殃和婆婆纳的活性较低。通常, 每  $hm^2$  用量为 4~8g, 既可苗前土壤处理也可苗后茎叶施用<sup>[3~5]</sup>。

农药在土壤中的残留形态不同, 则其造成的环境效应也不同。可提取态残留物的生物活性较高, 虽可能直接对生物(植物、微生物)产生影响, 但在土壤中降解得也快; 结合态残留物大大增加了农药残留物在土壤中的持久性, 人们曾一度认为结合态残留物能降低或解除农药的毒性, 但大量的事实却证明在一定条件下结合态残留物能转化成可提取态或游离态, 从而对环境再次造成一种迟发性的威胁<sup>[6~8]</sup>。据统计, 1994 年甲磺隆除草剂在我国的小麦地使用面积已达到 13.3 万  $hm^2$ , 约占小麦总播种面积的 4%<sup>[9]</sup>。但在使用过程中, 其残留物造成的环境污染问题尤其是易对后茬敏感作物如棉花、大豆和玉米等产生药害已引起人们的极大关注。因此, 研究该类除草剂在土壤环境中的归趋及存在形态状况, 对合理用药、提高除草效果、防止后茬作物受害、保护土壤和水体环境等都有重要意义。我们应用同位素示踪技术, 在实验室暗培养条件下对<sup>14</sup>C-甲磺隆在 15 种不同土壤

\* 国家自然科学基金(49871044), 浙江省自然科学基金(RC99032, 498014) 和高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助

<sup>†</sup> 通讯联系人: Email: jxu@mail.hz.zj.cn

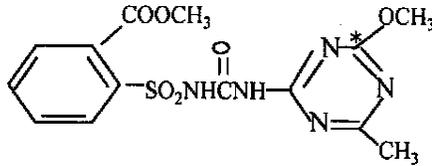
收稿日期: 2001-01-17; 收到修改稿日期: 2001-03-21

中的存在形态进行了动态研究,旨在为全面评价其环境安全性提供理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 除草剂

$^{14}\text{C}$ -甲磺隆,由中国农业科学院北京原子能利用研究所标记合成,放射性活度为  $4.59 \times 10^4 \text{ Bq mg}^{-1}$ ,放射化学纯度 97.3%,化学纯度为 96.2%,其化学结构及  $^{14}\text{C}$  标记位置(\* 表示)如下:



### 1.2 土壤

采自浙江省的棕泥田、粉泥田、石灰土、滨海盐土、紫大泥田、红砂田、紫泥砂田、黄壤、潮土、黄红壤、青紫泥田、黄斑田、泥质田、黄筋泥田和红粘田等 15 种不同类型的土壤,它们的理化性质列于表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of tested soils

土壤	pH	有机碳	富啡酸碳	胡敏酸碳	全氮量	阳离子 代换量	微生物 生物量碳	粘粒	粉粒
Soil		Organic C	Fulvic C	Humic C	Total N	CEC	Microbial biomass C	Clay	Silt
		( $\text{g kg}^{-1}$ )	—( % <sup>1</sup> —		( $\text{g kg}^{-1}$ )	( $\text{cmol} (+ \text{ kg}^{-1})$ )	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	—( % —	
1 红砂田	5.61	6.6	34.1	41.9	2.9	12.3	257.8	17.2	7.44
2 紫大泥田	5.82	11.8	21.5	30.4	2.5	15.9	728.9	22.1	50.3
3 棕泥田	6.50	24.3	12.1	23.1	4.2	27.6	782.2	44.3	46.4
4 紫泥砂田	5.78	17.9	13.8	33.9	3.5	22.0	524.4	40.4	48.0
5 黄红壤	5.25	11.0	26.7	19.5	1.4	14.9	115.6	34.5	31.0
6 粉泥田	8.40	28.7	13.8	25.2	4.2	81.1	886.7	15.4	74.2
7 潮土	7.06	19.5	17.8	21.5	2.9	16.3	302.2	8.0	71.3
8 滨海盐土	9.04	5.5	12.6	16.8	1.8	—	160.0	24.3	71.1
9 黄壤	5.42	12.8	28.3	19.8	2.1	11.8	437.8	30.5	39.6
10 石灰土	7.26	22.6	30.0	41.6	6.1	48.2	731.1	37.2	51.2
11 青紫泥田	6.20	23.6	17.3	17.0	3.9	25.1	928.9	35.3	60.6
12 黄斑田	6.22	18.3	26.3	31.7	3.7	28.5	995.6	40.0	57.0
13 泥质田	6.00	13.5	21.4	26.8	2.2	9.0	1146.7	29.0	32.3
14 黄筋泥田	5.36	9.11	32.0	50.2	2.1	13.7	417.8	39.0	41.1
15 红粘田	6.32	22.9	16.9	21.8	3.7	30.6	973.3	45.6	43.9

1 占土壤有机碳的百分比

### 1.3 主要仪器

LRH-250A 生化培养箱,芬兰 Wallac 1414 液体闪烁计数器,美国 OX 600 生物氧化燃烧仪,HZ- C 型

恒温振荡器, 等等。

#### 1.4 实验方法

从野外采集 0~ 15cm 表层土壤, 新鲜土壤直接过 2mm 筛, 并置于 4℃ 下保存。降解试验开始前, 将土样于室温下放置 5 天, 然后直接称取相当于 60g 烘干土的新鲜土壤, 置于 250ml 三角瓶中, 加去离子水调节土壤含水量到田间最大含水量的 50%, 然后准确加入  $1.040 \mu\text{g ml}^{-1}$  的<sup>14</sup>C- 甲磺隆的甲醇溶液 0.6ml, 待甲醇挥发后加橡皮塞, 于 25℃ 恒温生化培养箱中进行暗培养, 每种土壤重复 3 次。用  $0.5 \text{mol L}^{-1}$  的 NaOH 溶液 10ml 吸收释放出的<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, 三角瓶每周通气一次并换取 NaOH 溶液, 同时补充通气时损失的水分。培养后第 0, 7, 14, 28, 56 和 112 天取土样分析。

称取相当于 6.00g 烘干土的新鲜土壤置于 100ml 离心管中, 加入 40ml 的甲醇后放入振荡器, 以  $200 \text{r min}^{-1}$  的转速间歇振荡 2h, 再以  $3000 \text{r min}^{-1}$  的转速离心 10min, 连续 5 次。离心液定容至 200ml, 并测其可提取态残留量。经甲醇提取后的土壤, 室温下挥发甲醇至土壤完全干燥, 粉碎混匀后称取 1.00g 土壤置于氧化燃烧仪中燃烧, 用 15ml 闪烁液(乙醇胺: 乙二醇乙醚: PPO: POPOP: 二甲苯= 175ml: 350ml: 5g: 0.4g: 475ml, 上述试剂均为分析纯级) 吸收<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, 由液体闪烁计数器测定放射性活度, 并计算结合态残留量。

#### 1.5 数据整理与统计分析

利用 Excel 及 SPSS 统计软件进行试验结果的数据整理与统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 <sup>14</sup>C- 甲磺隆在不同土壤中的可提取态残留与结合态残留动态

农药在土壤中的残留形式, 可分为可提取态与结合态两种。可用溶剂提取并为常规残留分析方法所鉴定分析的这部分残留物, 即为可提取态残留物。结合态残留物, 也有人称之为不可萃取性残留物。关于结合态残留物的含义, 在农药环境化学界里一直存在诸多争论。FAO/IAEA 于 1986 年确定的结合残留含义为用甲醇连续萃取 24h 后仍残存于样品中的农药残留物为结合残留<sup>[10]</sup>。本试验以甲醇连续振荡提取土壤中甲磺隆的<sup>14</sup>C 残留物, 第六次提取液的放射性水平已与本底相近。因此, 在我们的研究中, 指定用甲醇连续振荡提取 5 次后, 仍残存于土壤中的甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物为结合残留, 可提取态残留则是指溶解于甲醇的这部分残留物。

用<sup>14</sup>C- 甲磺隆处理的 15 种土壤经不同时间培养后, 取样分析土壤中甲磺隆的可提取态和结合态残留物的<sup>14</sup>C 放射性活度, 并换算为残留率, 其随时间的变化动态示于图 1、图 2。图 1 表明, 土壤中甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的可提取态残留率随时间延长而逐渐降低, 培养 112 天后, 其可提取态残留量为原始量的 16.1%~ 75.5%。而由图 2 可见, 在本试验前 28 天处理时间内, 甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物在土壤中具有明显的结合残留, 结合态残留率随培养时间增加而迅速增加, 28 天时, 其结合态残留率达到 11.4%~ 55.7%; 在处理 28~ 112 天内, 土壤中甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的结合态残留率随时间逐渐减少。另外经计算得到, 土壤中甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的结合态残留量与可提取态残留量的比值亦随时间先不断增大而后稍降。由此可见, 土壤中结合态甲磺隆残留物主要由甲醇可提取态残留物转变而成, 而随着时间的变化这部分结合残留态在土壤中能缓慢转变为可提取态残留物或直接矿化成 CO<sub>2</sub>。

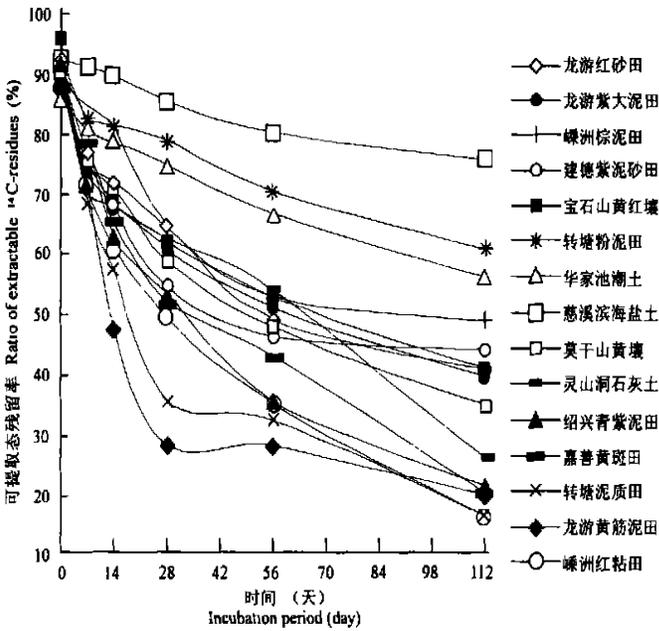


图 1 <sup>14</sup>C- 甲磺隆在土壤中可提取态残留的动态变化

Fig. 1 Extractable residues of <sup>14</sup>C- metsulfuron-methyl in soils

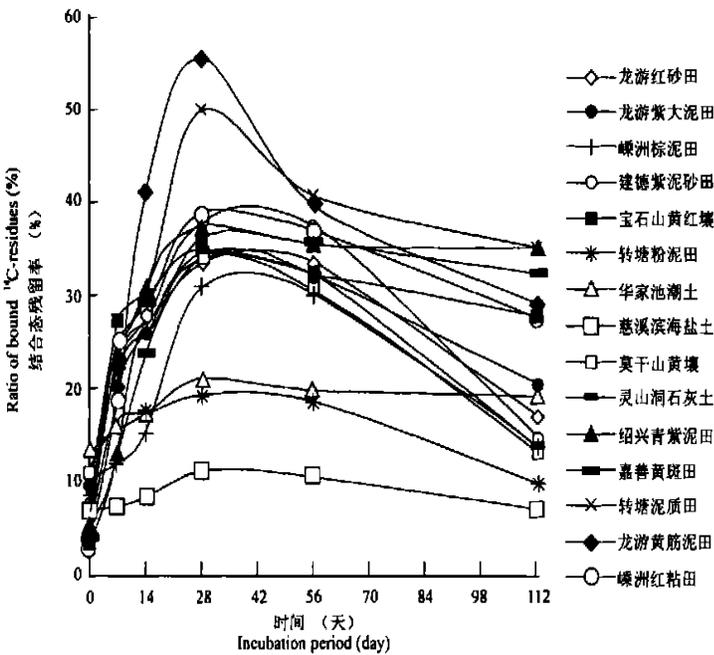


图 2 <sup>14</sup>C- 甲磺隆在土壤中结合态残留的动态变化

Fig. 2 Bound residues of <sup>14</sup>C- metsulfuron-methyl in soils

## 2.2 <sup>14</sup>C- 甲磺隆在不同土壤中的降解方式

在实验室 25 °C 恒温条件下, 培养 112 天后, 供试土壤中甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物占施入量的 40.0% ~ 82.9%, 其在土壤中的降解随时间的变化动态如图 3 所示。对土壤中甲磺隆<sup>14</sup>C 残留总量与降解时间之间进行回归分析发现, 甲磺隆在 15 种土壤中的降解随时间的变化均符合一级反应动力学方程。由表 2 可见, 拟合方程的相关系数的绝对值均大于 0.939 ( $r_{0.01} = 0.917$ , 除石灰土的拟合度为 88.1%, 其他 14 种土壤的拟合度都大于 95.0%, 这表明所采用的拟合方程能很好地描述土壤中甲磺隆的残留总量与培养时间之间的关系。根据公式  $DT_{0.5} = T \ln 2 / (\ln C_0 - \ln C_1)$  计算可得到甲磺隆的<sup>14</sup>C 残留物在土壤中的降解半衰期 ( $DT_{0.5}$ , 其中  $C_0$  为<sup>14</sup>C- 甲磺隆初始剂量 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_1$  为培养结束时甲磺隆的<sup>14</sup>C 残留总量 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $T$  为培养总时间 (天)<sup>[9,11]</sup>。本试验得到的甲磺隆的<sup>14</sup>C 残留物在土壤中的降解半衰期较长, 为 84.7 天~ 412.9 天。这是因为<sup>14</sup>C 标记物示踪法获得的是样品中所有的<sup>14</sup>C 量, 它既包括母体<sup>14</sup>C- 甲磺隆中的<sup>14</sup>C, 也包含了<sup>14</sup>C- 均三嗪及其他含<sup>14</sup>C 的降解中间产物中的<sup>14</sup>C, 这就造成该方法得到的降解半衰期明显偏高。

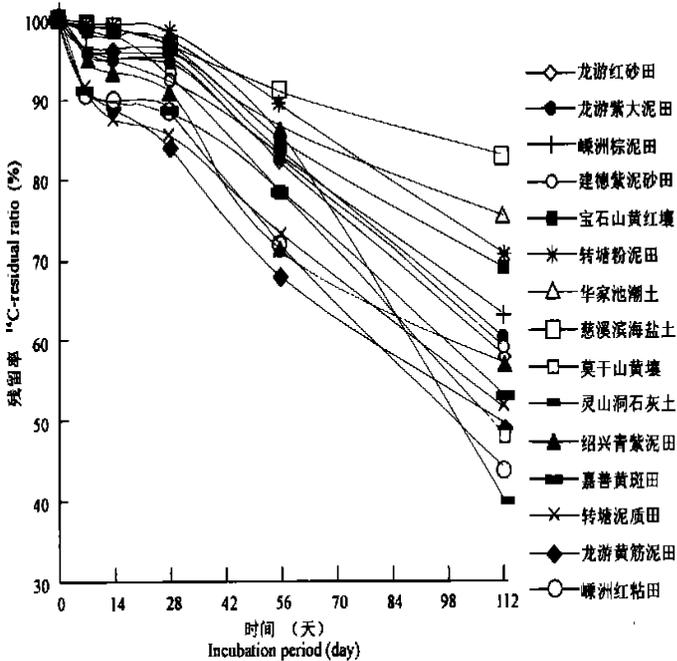


图 3 <sup>14</sup>C- 甲磺隆在土壤中的残留动态

Fig. 3 The dynamics of <sup>14</sup>C- metsulfuron-methyl residues in soils

## 2.3 土壤性质对甲磺隆残留的影响

农药在土壤中的降解情况, 既与其分子结构有关, 也受土壤性质的影响。本文对土壤中甲磺隆的残留量、半衰期与土壤性质之间进行了相关分析, 其相关系数见表 3。

相关统计分析结果表明, 土壤 pH 值与甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的降解半衰期、残留量及可提取态残留率呈显著的正相关, 而土壤中甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的结合态残留率与土壤 pH 值呈显著负相关, 与甲磺隆的矿化率呈显著正相关 ( $r = 0.635^*$ , 与降解半衰期呈显著负相

关( $r = -0.636^*$ ), 这与 Aji, Beyer, Walker, Pons、苏少泉等人的报道相一致<sup>[2, 12-19]</sup>。这是因为, 在酸性土壤中, 甲磺隆水解尤为迅速, 主要以中性分子形式和阴离子形式混合存在; 在中性和碱性土壤中水解作用缓慢, 大部分是水溶性强的阴离子。中性分子对水解敏感程度比阴离子强 250~1 000 倍<sup>[20, 21]</sup>, 所以甲磺隆在酸性土壤中的降解比在碱性土壤中快。而甲磺隆在碱性土壤中主要呈阴离子态, 故不易与带负电荷的土壤胶体(粘粒)结合, 形成的结合态甲磺隆残留量少一些, 但其潜在的移动性和淋溶性增强, 有可能被淋失至底土层或污染地下水。Sarmah 等报道, 底土层中的土壤有机碳含量、微生物量和微生物活性皆比表土层中的低, 而 pH 值则比表土层中的高, 甲磺隆在这样的土壤环境中降解将会更慢<sup>[17]</sup>, 因此碱性土壤中施用甲磺隆除草剂应谨慎。

表 2 <sup>14</sup>C-甲磺隆在不同土壤中的降解方式Table 2 Degradation of <sup>14</sup>C-metsulfuron-methyl in soils

土壤 Soil	降解模型 Exponential equation	相关系数( $r$ ) Correlation coefficient ( $r$ )	拟合度(%) Level of simulation (%)	$DT_{0.5}$ (天) Half life (day)
红砂田	$y = 10.53e^{-0.0051x}$	-0.976**	95.4	140.9
紫大泥田	$y = 10.21e^{-0.0044x}$	-0.981**	96.2	152.9
棕泥田	$y = 10.23e^{-0.0041x}$	-0.986**	97.2	168.1
紫泥砂田	$y = 10.18e^{-0.0046x}$	-0.980**	96.1	146.6
黄红壤	$y = 10.25e^{-0.0034x}$	-0.986**	97.1	207.6
粉泥田	$y = 10.33e^{-0.0032x}$	-0.976**	95.2	223.2
潮土	$y = 9.98e^{-0.0025x}$	-0.989**	97.8	277.6
滨海盐土	$y = 10.06e^{-0.0017x}$	-0.996**	99.2	412.9
黄壤	$y = 10.64e^{-0.0066x}$	-0.982**	96.4	106.3
石灰土	$y = 11.07e^{-0.0080x}$	-0.939**	88.1	84.7
青紫泥田	$y = 10.01e^{-0.0052x}$	-0.988**	97.7	136.9
黄斑田	$y = 9.91e^{-0.0053x}$	-0.981**	96.2	121.8
泥质田	$y = 9.78e^{-0.0056x}$	-0.994**	98.8	117.1
黄筋泥田	$y = 9.79e^{-0.0062x}$	-0.995**	99.5	109.1
红粘田	$y = 10.09e^{-0.0071x}$	-0.985**	97.1	94.1

\*\*  $P < 0.01$ ;  $y$ : 甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的含量( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $x$ : 培养时间(天)

表 3 土壤性质对甲磺隆降解的影响(相关系数表)

Table 3 The correlation coefficients between soil properties and metsulfuron-methyl residues

	pH	有机碳 Organic C	富啡酸碳 Fulvic C	胡敏酸碳 Humic C	胡敏素碳 Humic C	CEC	粘粒 Clay	粉粒 Silt	微生物 生物量碳 Microbial biomass C
残留物 半衰期	0.691**	-0.242	-0.514*	-0.472	0.537*	0.164	-0.518*	0.520*	-0.522*
残留量	0.526*	-0.160	-0.526*	-0.481	0.554*	0.105	-0.578*	0.450	-0.593*
可提取态 残留率	0.641**	-0.106	-0.486	-0.344	0.448	0.326	-0.559*	0.434	-0.556*
结合态 残留率	-0.550*	-0.003	0.254	0.039	-0.143	-0.428	0.325	-0.253	0.433

\*  $P < 0.05$ , \*\*  $P < 0.01$

众多研究表明, 土壤有机碳和粘粒也能影响农药的降解速率和结合残留。Barriuso 等认为, 增加土壤中有机碳的含量能促进结合残留态甲磺隆的形成<sup>[22]</sup>。但本试验中结合态的甲磺隆<sup>14</sup>C 残留量主要受土壤 pH 值、CEC、微生物生物量碳及粘粒等性质的影响, 而与有机碳含量间的相关性较低。也有研究提出, 土壤与农药形成结合残留态, 其主要贡献是来自土壤的腐殖物质, 至于优先与何种腐殖物质组分结合则取决于残留物自身的结构和土壤性质, 土壤腐殖物质中的结合残留态农药的降解能力与各腐殖物质组分的稳定性、含量有明显的相关性<sup>[6,7,23]</sup>。由表 3 可见, 甲磺隆在土壤中的降解速率与土壤有机碳中富啡酸所占的比例呈显著正相关, 与土壤有机碳中胡敏素所占的比例呈显著负相关, 这与土壤腐殖物质组分的相对稳定性大致相符。

据国内外有关学者提出, 很多农药的降解随土壤中粘粒含量的增高而加快<sup>[24,25]</sup>。表 3 也说明了粘粒含量高、粉粒含量低的土壤中, 甲磺隆的降解速率更快、可提取态残留率低而结合残留率高。Clapp 等人的研究结果显示, 分布在粉粒中的腐殖物质比粘粒中的更不易被微生物所分解<sup>[6]</sup>。而本文对所供试的 15 种土壤的性质进行分析得到, 土壤有机碳中胡敏素所占的比例与土壤中粉粒含量呈显著正相关( $r = 0.519^*$ )。由此可见, 土壤中粘粒和粉粒的含量对甲磺隆降解的影响主要还是与土壤腐殖物质有关。

#### 2.4 甲磺隆残留与土壤性质的回归预测模型

为了进一步揭示土壤性质对甲磺隆残留的影响, 本文采用 SPSS 统计软件对甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的可提取态含量、结合态含量、残留总量和降解半衰期与上述土壤性质间进行了逐步回归分析(设定在  $\alpha = 0.05$  水平引入变量和  $\alpha = 0.10$  水平剔除变量的临界值) 所建的模型见于表 4。

表 4 甲磺隆残留与土壤性质的回归预测模型

Table 4 Mathematical models for predicting metsulfuron-methyl residues by soil properties

数学模型 Mathematical models	决定系数 $R^2$	F 值 F value	各变量的 T 值及决定系数		
			Variable T value	and variable $R^2$	
(A) $Y_1 = 6.172 + 0.495X_1 - 0.003X_2 - 0.041X_3 - 0.110X_4$	0.893	20.827*	$X_1$ :	2.25*	0.198
			$X_2$ :	-5.20**	0.327
			$X_3$ :	-2.15*	0.144
			$X_4$ :	-3.51**	0.224
(B) $Y_2 = 2.002 + 0.001X_2 - 0.022X_5$	0.508	6.207**	$X_2$ :	2.15*	0.188
			$X_5$ :	-2.80*	0.320
(C) $Y_3 = 10.635 - 0.002X_2 - 0.044X_3 - 0.104X_4$	0.832	18.188*	$X_2$ :	-3.79**	0.251
			$X_3$ :	-3.15**	0.238
			$X_4$ :	-5.11**	0.343
			$X_1$ :	6.53**	0.450
(D) $Y_4 = 64.323 + 50.588X_1 - 0.106X_2 - 3.359X_4 - 264.09X_6$	0.943	41.235*	$X_2$ :	-4.29**	0.214
			$X_4$ :	-3.02**	0.146
			$X_6$ :	-3.90**	0.133

\* 表示显著水平达 0.05, \*\* 表示达 0.01 的极显著水平

$Y_1$ : 可提取态含量,  $Y_2$ : 结合态含量,  $Y_3$ : 残留总量,  $Y_4$ : 半衰期

$X_1$ : pH,  $X_2$ : 微生物生物量碳,  $X_3$ : 粘粒,  $X_4$ : 富啡酸碳,  $X_5$ : CEC,  $X_6$ : 全氮量

由表 4 可知土壤微生物的活性越强, 甲磺隆降解速率越快, 但值得注意的是甲磺隆的结合残留率也越高。焦淑贞等人对  $^{14}\text{C}$ - 涕灭威在旱田土壤中的降解研究也得到相似的结果<sup>[27]</sup>。微生物在分解  $^{14}\text{C}$ - 甲磺隆及其降解中间产物的同时也以  $^{14}\text{C}$ - 甲磺隆及其降解中间产物作为能源而使得部分  $^{14}\text{C}$  进入体内或细胞质中, 形成生物体内的结合残留态, 这可能是微生物活性增加甲磺隆结合残留的原因之一。

由表 4 还可知所建回归方程的  $F$  检验值都达到  $\alpha = 0.01$  的极显著水平, 这充分反映了所建模型的可靠性; 进入回归方程的自变量的偏回归系数的  $T$  值检验也是显著的, 表明各个自变量对因变量的影响都达到显著水平; 而且, 回归方程 A~D 的 Durbin Watson 值 ( $d$  值 分别为 1.648、1.491、1.878 和 1.856, 表明进入回归方程的各个自变量的自相关不显著, 这也说明在实验的培养过程中, 这些自变量(土壤性质 是可控制的(也即可认为是

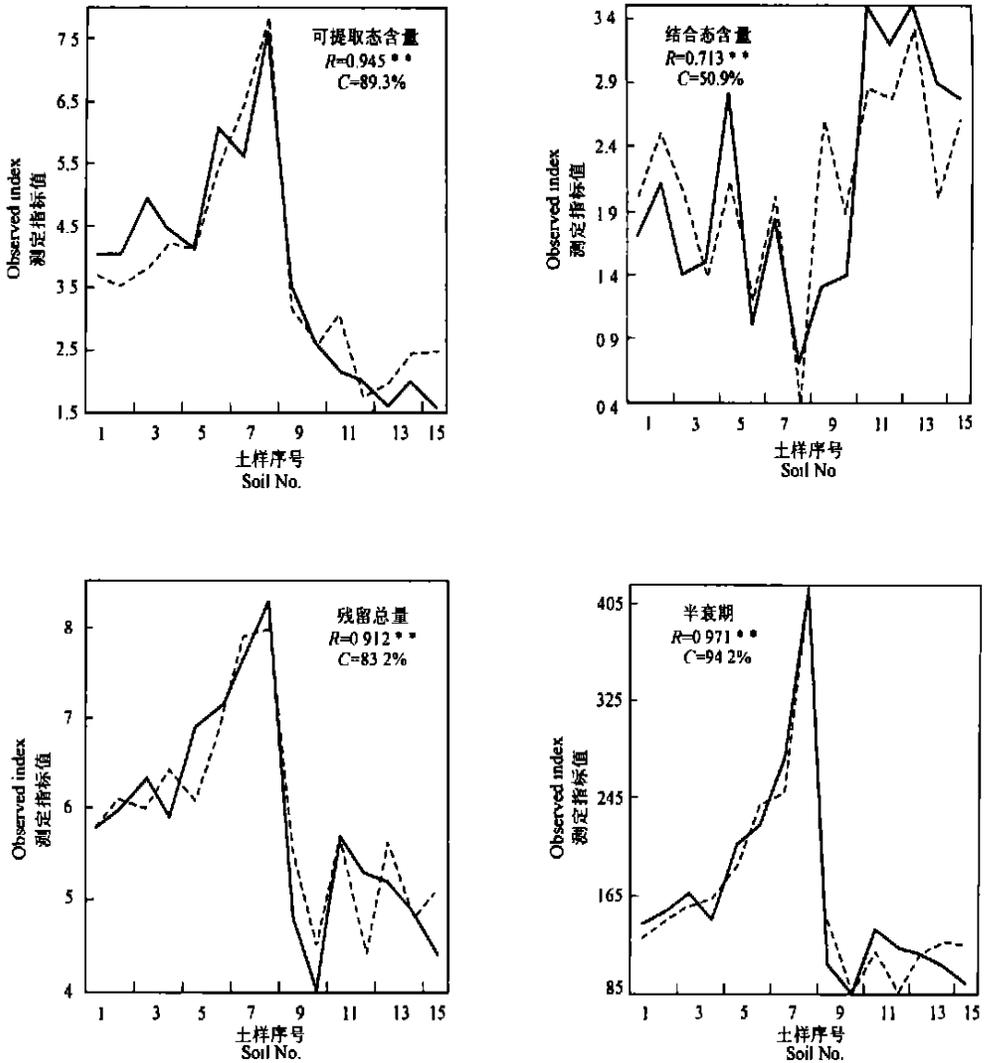


图 4 测定值和拟合值间的拟合图形

Fig. 4 Fitting of observed (—) and predicted (---) values

不随时间而变化的。事实上,对于土壤 pH 值、富啡酸碳量、全氮量、粘粒含量及 CEC 值在 112 天的培养过程中一般是认为不随时间而变化的,而徐建民等在研究磺酰脲类除草剂对土壤微生物生物量碳、氮的影响中得出,在培养过程中前 15 天内,土壤微生物生物量碳、氮都随时间而降低,随后土壤微生物生物量碳、氮渐趋稳定,可以认为培养 15 天后土壤微生物活性也是不随时间而变化的<sup>[28]</sup>。因此, *d* 值检验不仅证实了土壤性质是不随时间而变化的,同时也说明了所建模型的稳定性较好。

甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的可提取态含量、结合态含量、残留总量及降解半衰期的测定值与模型的拟合值间的拟合效果见于图 4,图中实线为测定值,虚线是拟合值, *R* 为复相关系数, *C* 为拟合度。由图 4 可见,土壤中甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的可提取态含量、残留总量和降解半衰期的测定值与拟合值间的拟合度皆较好,在 83.2%~94.3% 之间;只有甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的结合态含量的测定值与拟合值间的拟合度相对较低,为 50.9%,也即进入回归方程的土壤 CEC 值和微生物生物量碳这两个变量对甲磺隆结合态含量的解释能力只有 50.9%。换言之,土壤 CEC 值和微生物生物量碳与结合态含量虽然存在着显著的线性关系,但这种线性关系的强度是比较弱的,仅考虑土壤 CEC 值和微生物生物量碳不足以估计或预测土壤性质对结合态含量实际功效的大小。

各自变量的偏回归系数反映的是土壤性质对甲磺隆残留的边际贡献率的大小,与各变量的量纲有关;而各自变量的决定系数不仅反映了土壤性质与甲磺隆残留之间的数量关系,还揭示了各自变量对甲磺隆残留的影响程度。本文所建的模型中,被选入的自变量的贡献率差异不是很大,但总的来说土壤 pH 值、微生物生物量碳和有机碳中富啡酸碳所占的比例对甲磺隆残留的贡献率较大些。如对甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的可提取态含量贡献率最大的因素是微生物生物量碳(0.327, 其次是有机碳中富啡酸碳所占的比例(0.224 和土壤 pH 值(0.198;对甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的残留总量贡献率较大的是有机碳中富啡酸碳所占的比例(0.343 和微生物生物量碳(0.251;对甲磺隆降解半衰期贡献率最大的因素是土壤 pH 值(0.450, 其次是微生物生物量碳(0.214 和有机碳中富啡酸碳所占的比例(0.146。因此可以说,土壤 pH 值、微生物生物量碳和有机碳中富啡酸碳所占的比例是影响甲磺隆在土壤中残留的主要因素。

### 3 结 论

1. 甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的残留总量在土壤中随时间延长而减少,降解时间和残留量之间符合一级反应动力学指数方程  $C = C_0 e^{-kt}$ 。经相关分析表明,土壤 pH 值与甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的降解半衰期、残留量及可提取态残留率呈显著的正相关,而结合态残留率与土壤 pH 值呈显著负相关,与矿化率呈显著正相关( $r = 0.635^*$ , 与降解半衰期呈显著负相关( $r = -0.636^*$ 。这也进一步证实了,甲磺隆在碱性土壤中是以微生物降解为主,而在酸性土壤中是以非酶化学水解作用和微生物活动共同降解的,故在碱性土壤中的半衰期远长于中性和酸性土壤中。土壤微生物的活性越强,甲磺隆降解速率越快,但值得注意的是甲磺隆<sup>14</sup>C 残留物的结合残留量也越高。另外,土壤中有机碳和粘粒的含量也影响其在土壤中的残留状况。

2. 经逐步回归分析可得到拟合效果较好的方程:  $Y_1 = 6.172 + 0.495X_1 - 0.003X_2 - 0.041X_3 - 0.110X_4$ ,  $Y_2 = 2.002 + 0.001X_2 - 0.022X_5$ ,  $Y_3 = 10.635 - 0.002X_2 - 0.044X_3 - 0.104X_4$ ,  $Y_4 = 64.323 + 50.588X_1 - 0.106X_2 - 3.359X_4 - 264.09X_6$  ( $Y_1$ : 可提取态含量,  $Y_2$ : 结合态含量,  $Y_3$ : 残留总量,  $Y_4$ : 半衰期;  $X_1$ : pH,  $X_2$ : 微生物生物量碳,  $X_3$ : 粘粒,  $X_4$ : 富啡酸碳,  $X_5$ : CEC,  $X_6$ : 全氮量)。由各自变量的决定系数可知, 土壤 pH 值、微生物生物量碳和有机碳中富啡酸碳所占的比例是影响甲磺隆在土壤中残留的主要因素。

3. 甲磺隆在碱性土壤中降解较慢, 主要呈可提取态残留, 故其生物活性较高且潜在的移动性和淋溶性增强, 因此碱性土壤中施用甲磺隆除草剂应谨慎。甲磺隆的土壤结合残留是其残效期长的一个重要原因, 结合态残留物释放缓慢, 迁移淋溶性降低, 但延长了它在土壤中的持留时间而影响或危害后茬敏感作物的生长, 并有可能引起粮食安全或环境的污染问题。因此, 在施用甲磺隆的麦茬地上, 应避免麦收后就种植大豆、玉米和棉花等敏感作物。

### 参 考 文 献

1. 苏少泉. 超高效除草剂磺酰脲类述评. 农药科学与管理, 1990, 2: 10~ 21
2. 苏少泉. 除草剂概论. 北京: 科学出版社, 1989. 312~ 329
3. 张殿京, 陈仁霖. 农田杂草化学防除大全. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1992. 658~ 668
4. Blair A M, Martin T D. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. Pesticide Science, 1988, 22: 195~ 219
5. 范志金, 刘丰茂, 钱传范. 磺酰脲除草剂的现状和发展趋势分析. 农药, 1999, 38(5): 6~ 9
6. 单正军. 农药的结合残留及其环境意义. 农药译丛, 1998, 20(6): 51~ 54
7. 安琼. 土壤中的农药结合残留问题. 土壤学进展, 1992, 1: 10~ 15
8. Khan S U, Ivanson K C. Microbiological release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1981, 29: 1301~ 1303
9. 王焕民. 磺酰脲类及咪唑啉酮类除草剂的特性及应用问题. 农药科学与管理, 1995, 1: 18~ 21
10. 金守鸣. FAO/IAEA 土壤农药结合态残留量测定的标准方案及其联合试验. 核农学通报, 1987, 4: 36~ 39
11. 蔡道基, 杨佩芝, 龚瑞忠. 化学农药环境安全评价实验准则(续). 农药科学与管理, 1990, 4: 4~ 10
12. 蔡立, 蒋梅茵. 绿磺隆在土壤中的残留与危害. 农村生态环境, 1995, 11(2): 39~ 42
13. 魏东斌, 张爱茜, 韩朔睽. 磺酰脲类除草剂研究进展. 环境科学进展, 1999, 7(5): 34~ 42
14. 孙敏功译. 磺酰脲类除草剂与土壤的关系. 农药译丛, 1992, 14(2): 38~ 42
15. 李德平. 磺酰脲类除草剂在土壤中的物理化学行为. 土壤, 1996, 3: 128~ 133
16. Borggard O K, Streibig J C. Chlorsulfuron adsorption by humic acid, iron oxides, and montmorillonite. Weed Science, 1988, 36: 530~ 534
17. Samah A K, Kookana R S, Alston A M. Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in the Australian soil environment: a review. Australian Journal of Agriculture Research, 1998, 49: 775~ 790
18. Walker S R, Blacklow W M. Adsorption and degradation of triazin herbicides in soils used for lupin production in Western Australia: laboratory studies and a simulation model. Australian Journal of Soil Research, 1994, 32: 1189~ 1205
19. Pons N, Barriuso E. Fate of metsulfuron-methyl in soils in relation to pedo-climatic conditions. Pesticide Science, 1998, 53: 311~ 323
20. Hemmende S, Calmon M, Calmon J P. Kinetics and hydrolysis mechanism of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl. Pesticide Science, 1994, 40: 71~ 76
21. Brown H M. Mode of action, selectivity, and soil relation of the sulfonylurea herbicides. Pesticide Science, 1990, 29: 263~

281

22. Barniso E, Houot S, Sewa-witting C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide Science*, 1997, 49: 65~ 75
23. 郭江峰, 孙锦荷. 土壤中结合残留农药的研究方法. *农业环境保护*, 1996, 15(6): 270~ 273
24. 马庆立, 戚澄九. 数学模式在农业环境保护中的应用——土壤中农药降解的定量预测. *国外农业环境保护*, 1989, 4: 18~ 22
25. Bollag J M, *et al.* 化学污染物与土壤腐殖质的结合(续). *国外农业环境保护*, 1987, 1: 21~ 24
26. Clapp C E, Hayes M H B. Characterization of humic substances isolated from clay-and silt-size of a com residue-amended agricultural soil. *Soil Science*, 1999, 164(12): 899~ 913
27. 焦淑贞, 姚建仁, 郑永权等.  $^{14}\text{C}$ - 涕灭威在旱田土壤中的降解. *应用生态学报*, 1994, 5(2): 182~ 186
28. 徐建民, 黄昌勇, 安曼等. 磺酰脲类除草剂对土壤质量生物学指标的影响. *中国环境科学*, 2000, 20(6): 491~ 494

## DYNAMICS AND FORMS OF $^{14}\text{C}$ - METSULFURON-METHYL RESIDUAL IN SOILS

Wang Hai-zhen Xu Jian-min Xie Zheng-miao Ye Qing-fu

(*Institute of Soil and Water Resources and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029*)

### Summary

Laboratory study on dynamics and forms of  $^{14}\text{C}$ -metsulfuron-methyl residual was investigated in 15 soils. It was found that there was a steady loss of  $^{14}\text{C}$ -metsulfuron-methyl with time in soils, which could be described by the first-order equation. Soil pH was positively related to the half-life, total  $^{14}\text{C}$ -residues and extractable  $^{14}\text{C}$ -residues, but negatively to the bound  $^{14}\text{C}$ -residues. The degradation rates and  $^{14}\text{C}$ -residues binding rate varied with the soil microbial biomass. The humic substances and clay could also influence the degradation rates and residual forms of  $^{14}\text{C}$ -metsulfuron-methyl in soils. Soil pH, microbial biomass and fulvic acid were the most significant factors controlling the degradation rates and forms of  $^{14}\text{C}$ -metsulfuron-methyl residual in soils. The regression equations between metsulfuron-methyl residues and soil properties were established after the stepwise regression analysis.

**Key words**  $^{14}\text{C}$ -metsulfuron-methyl, Extractable  $^{14}\text{C}$ -residues, Bound  $^{14}\text{C}$ -residues, Soil