

磺酰脲类除草剂在土壤中的物理化学行为

李德平

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

本文就磺酰脲类除草剂在土壤中的行为与土壤有关因素间的关系进行了阐述。该类除草剂进入土壤后,主要经受迁移、转化、吸附、降解等过程,而这些过程又受土壤 pH、温度、湿度、微生物和有机质含量的影响。

关键词 磺酰脲类除草剂; 土壤

磺酰脲类除草剂结构式中均含磺酰脲、酰胺基团,故称磺酰脲类,也称 DPX 系列麦田除草剂。主要包括绿磺隆、甲磺隆、啶磺隆、苯磺隆、苄啶磺隆、绿啶磺隆、氟啶磺隆、氟磺隆等。由于该类除草剂活性高(比常用的除草剂活性高 1000 倍以上)、用量少(每公顷用量仅 8-30 克)、毒性低、对人畜安全(它们大部分品种对袋鼠 $LD_{50} > 4100\text{mgkg}^{-1}$, 而食盐为 3000mgkg^{-1})等特点,自 70 年代末问世以来,受到世界各地农业部门和农药界的极大关注。近几年在我国就有不少单位研究和生产此类除草剂,有的省市已大面积施用,但在施用过程中,发现该类除草剂对下茬的水稻、玉米、大豆、棉花、蔬菜等有危害,有的地区相当严重。因此,了解该类除草剂的特性及在土壤中的物理化学行为,对合理用药,防止作物受害,保护土壤和环境都是非常必要的。

1 在土壤中的吸附

土壤中磺酰脲类除草剂的吸附视土壤性质的差异而不同,一般吸附性都很弱。根据 Walker 等⁽¹⁾的研究结果(见表 1),我们选了几种不同土壤中的有关数据进行了比较,从中可以看出各种因素对该类除草剂吸附的影响。A. 水分的影响:4 号土壤层次间的比较,可以发现在有机质(21.7gkg^{-1} , 21.7gkg^{-1})、pH(6.5, 6.6)二者基本相同时,含水量低(8.5%)的土壤吸附系数(绿磺隆 0.163, 甲磺隆 0.156)大于含水量高(10.5%)的吸附系数(绿磺隆 0.107, 甲磺隆 0.086)。B. 有机质的影响:3 号土壤与 4 号土壤比较,在有机质(40.1gkg^{-1} , 21.7gkg^{-1})、pH(6.8, 6.5)含水量(15.2%, 8.5%)分别相差 18.4gkg^{-1} , 0.3, 6.7%时,其结果并非象 A 那样即含水量低的土壤吸附系数大,而是有机质含量高的吸附系数大,说明有机质对它们的吸附影响大于水分的影响。C. pH 的影响:3 号土壤与 5 号土壤比较,按 A、B 的比较结果,理应是有机质(48.9gkg^{-1})高和含水量(14.8%)低的 5 号土壤吸附系数(绿磺隆 0.073, 甲磺隆 0.068)大,结果却是 pH(6.8)低的 3 号土壤吸附系数大(绿磺隆 0.200, 甲磺隆 0.126),pH 低 0.5 个单位,绿、甲磺隆吸附系数就大 1.7 和 0.9 倍,可见 pH 对它们的吸附影响 > 有机质 > 含水量。统计结果表明:绿、甲磺隆在土壤中的吸附与 pH 呈负相关,即

pH 越低, 吸附越强, 反之, 吸附越弱, r 分别为 -0.829 , -0.795 ; $P < 0.001$, 吸附系数符合 $K_{ads} = e^{(K_1 - K_2 pH)}$ 公式, 其中绿磺隆的 K_1 、 K_2 分别为 3.76 和 0.88 ; 甲磺隆的 K_1 、 K_2 分别为 2.560 和 0.730 , 两除草剂的吸附与土壤有机质含量呈正相关, r 分别为 0.861 , 0.936 ; $p < 0.001$, 这与苏少泉等^[2]对绿磺隆的研究结果是一致的, $r = 0.9931$, $p < 0.01$.

表1 绿磺隆、甲磺隆在不同土壤中的吸附系数(K_{ads})降解常数(K_{deg})和半衰期(HL)

土号 (0-20cm)	有机质 ($g kg^{-1}$)	pH	含水量 (%)	微生物量 ($mg C$ $100g^{-1}$)	绿磺隆			甲磺隆		
					K_{ads}	K_{deg}	HL (天)	K_{ade}	K_{deg}	HL (天)
1	20.1	5.8	11.9	143	0.259	0.3300	21	0.132	0.0301	23
2	24.9	6.2	12.8	36	0.157	0.0160	60	0.134	0.0092	75
3	40.1	6.8	15.2	71	0.200	0.0126	55	0.126	0.0088	79
4	21.7	6.5	8.5	148	0.163	0.0147	47	0.156	0.0122	57
4*	21.7	6.6	10.5	25	0.107	0.0116	60	0.086	0.0090	77
4**	23.6	7.0	10.8	18	0.047	0.0047	147	0.047	0.0051	135
5	48.9	7.3	14.8	115	0.073	0.0094	74	0.068	0.0095	73
5*	46.2	7.6	15.8	117	0.074	0.0096	72	0.072	0.0096	72
5**	45.9	7.9	16.9	106	0.046	0.0082	85	0.046	0.0064	108
6	36.8	6.7	18.0	70	0.156	0.0141	49	0.096	0.0131	53
7	35.5	6.5	11.1	111	0.114	0.0144	48	0.124	0.0231	30
8	26.5	5.6	46.0	158	0.852	0.0248	28	0.542	0.0257	27

* 20-40cm, ** 40-60cm.

2 在土壤中的迁移

化学物质在土壤中的移动, 包括上、下和横向移动, 其中以下移为主, 它是借助渗透水的重力作用而进行的, 而且下移深度和速度直接与土壤和化学物质的性质有关。一般有机质含量和粘粒含量高的重壤土, 对正离子化学物吸附较强, 相对移动就慢。有机质含量和粘粒含量低的轻壤土, 尤其是砂壤土, 对化学物吸附很弱, 移动就快, 下移也就越深。对同一土壤而言, 极性强的水溶性大的化学物, 吸附较弱, 移动就快。磺酰脲类除草剂的迁移受土壤环境因素影响, 也不外乎土壤 pH、湿度、有机质等, 先看一下酸度对它们在土壤中形态的作用及它们本身的特性, 就不难理解酸度对它们在土壤中迁移的影响。磺酰脲类在土壤中以两种形态存在(见图 1)^[3], 且随 pH 的高低而变化。从它们的结构式看出, 在脲基的一个 N 原子上, 同时有两个较强的吸电子基团(一个磺酰基、一个羰基), 由于电子诱导效应, 使该 N 原子接受质子的能力下降(即碱性减弱)。同时, 使该 N 原子与 H 原子间的电荷中心偏向于 N 原子一方, 导致 N 原子上的 H 原子易被解离。所以, 磺酰脲类在酸性土壤中以中性态存在, 此时易被土壤吸附而不易移动, 反而易被水解; 在碱性土壤中以水溶性强的离子状态存在, 此时很易解吸, 进入水相移动。例如, 当绿磺隆施入 pH 为 7.3、有机质为 $50 kg^{-1}$ 的土壤(表 1 中 5 号土)时, 很快下移, 13 天时下移深度达 36cm, 77 天时达 40cm 以上。当绿施入 pH 为 6.5, 有机质 $22 g kg^{-1}$ 的土壤(表 1 中 4 号土)时, 63 天才下移 40cm, 148 天下移 50cm, 180 天下移 70cm^[1,4], 但浓度峰的分布, 主要集中在表层(见图 2、3)。尽管 5 号土壤有机质含量是 4 号土壤的 2 倍多, 可下移速度还是比在 4 号土壤中快得多, 说明 pH 对下移的影响大于有机质。当土壤含水量高时, 它们在土壤中的下移速度较快, 当 pH < 6 时, 下移速度减慢^[5]。该类除草剂的下移深度与有机质含量呈负相关, $r = -0.9926$,

$$y = -0.84x + 14.61^{(2)}$$

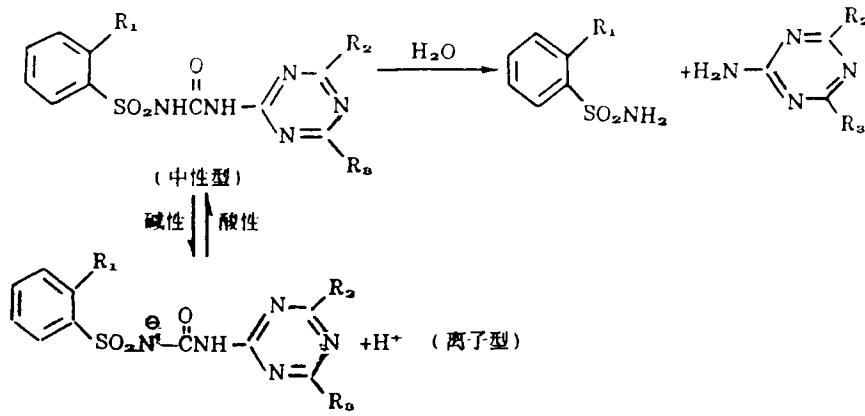


图1 磷酰胺类在水、土中的水解和离子化

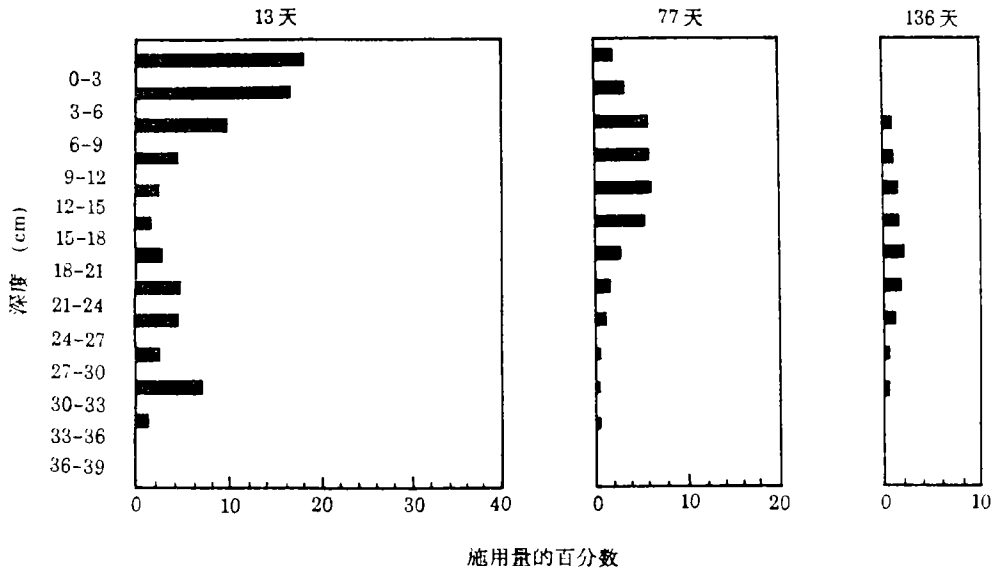


图2 绿磷隆在5号土壤中的迁移与分布

表2 磷酰胺类除草剂在土壤中的移动性⁽³⁾

	土壤薄层色谱分析 Rf 值							
	砂壤土				粉砂壤土			
	pH	有机质	pH	有机质	pH	有机质	pH	有机质
	6.6	11gkg ⁻¹	6.5	21gkg ⁻¹	5.4	43gkg ⁻¹	5.2	75gkg ⁻¹
绿磷隆	0.90(5)*		0.65(4)		0.59(3)		0.52(3)	
甲磷隆	0.88(4)		0.74(4)		0.70(4)		0.53(3)	
阔叶散	0.92(5)		0.73(4)		0.44(3)		0.49(3)	
啶磷隆	0.84(4)		0.59(3)		0.26(2)		0.21(2)	
绿啶磷隆	0.71(4)		0.59(3)		0.41(3)		0.18(2)	
苯啶磷隆	0.46(3)		0.30(3)		0.06(1)		0.05(1)	

*美国环保局的分级: (1)不移动、(2)浅移动、(3)中移动、(4)移动、(5)移动大

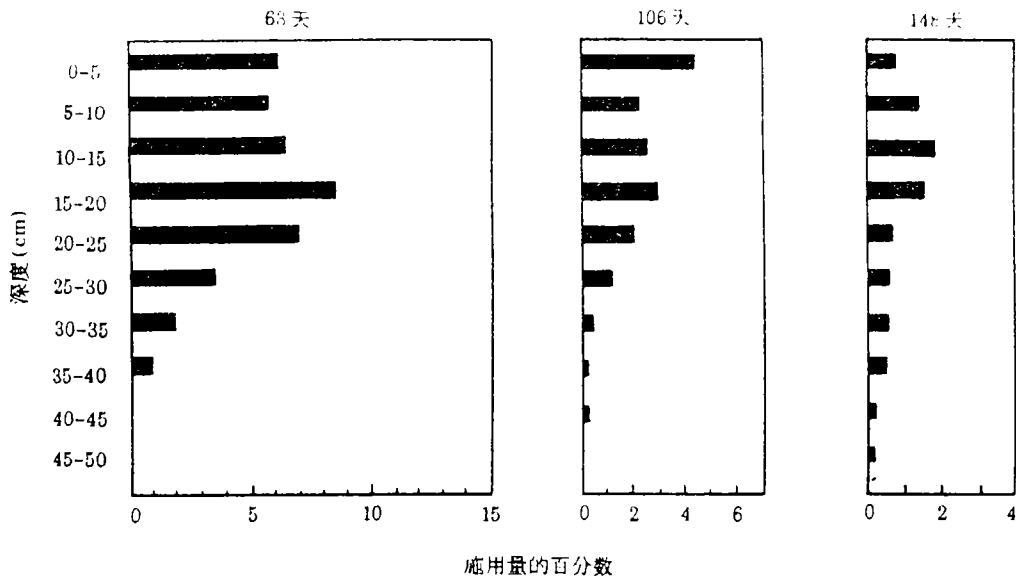


图3 绿磺隆在4号土壤中的迁移与分布

从表2中的Rf值,也可以看出它们的移动性,与田间试验结果有一共同规律即它们的移动性随pH的升高和有机质减少而增强。

3 在土壤中的降解与转化

磺酰脲类除草剂在土壤中的降解主要通过化学水解和微生物分解,而这两种作用与土壤性质有关,并受土壤温度和水分的制约。pH为5.7时,半衰期(HL)最短,pH8.3时半衰期最长。降解常数(Kdeg)与pH呈负相关, $r = -0.8570$, $P < 0.001$,符合 $Kdeg = 0.0642 - 0.0080pH$ 公式^(1,6),在pH6-8范围内,每升高1个单位,半衰期均延长20天左右⁽⁷⁾。当pH>7时,水解作用缓慢,微生物分解起主导作用,从表3⁽³⁾的结果可表明这一点。绿磺隆在20℃、30℃的酸性土壤中,其半衰期在灭菌条件下要比未灭菌条件下分别延长2.2、4.2倍。还可看出在同一土壤中,温度对绿磺隆的降解影响小于微生物,而在同一温度下,pH对绿磺隆的降解则大于微生物。由表4、5^(8,9)可进一步明确土壤温度、湿度和pH对该类除草剂降解的影响,如绿磺隆在土壤中的半衰期,10℃时64天,30℃时9天,温度升高20℃,半衰期缩短55天。噻磺隆在pH5的土壤中,其半衰期25℃时18天,35℃时1.8天,温度升高10℃,半衰期缩短16天,45℃时0.4天,温度升高20℃,半衰期缩短近18天。可见,温度从10℃到30℃对该类除草剂降解的影响较大,超过30℃影响就不大明显了。从结果还可以看出,提高温度不仅能加速它们的水解,还能加速微生物对它们的分解。在同等条件下,含水量从25%增至50%,水解速度加快46%⁽⁹⁾。在20℃时,含水量从6%增至12%,半衰期缩短24天(见表4),相比之下,温度对它们的影响大于水分,且在砂土中的降解要比壤土中迅速得多^(8,10)。在土壤中的降解遵循一级反应动力学方程式 $C = C_0 e^{-kt}$,即土壤中除草剂含量与时间呈负相关。一般而言,它们在土壤中的降解是开始快,以后慢,并随土壤深度增加而减慢,随微生物数量增加而加快。

4 残留对作物的影响

各类作物对磺酰脲类除草剂的残留反应差异很大。如甜菜、豌豆、油菜、玉米、棉花、芹菜、胡萝卜、辣椒对绿、甲磺隆很敏感,大豆、烟草、南瓜、黄瓜比较敏感。如绿磺隆在 $1\mu\text{gkg}^{-1}$ 时,可抑制玉米的生长,在 $10\mu\text{gkg}^{-1}$ 时可抑制玉米芽的生长。玉米受害症状为心叶生长缓慢,叶尖和边缘呈紫色,以后逐渐失绿发黄直至枯死,植株矮小、细瘦发黄^[5]。作者在河南封丘(潮土, pH8.0以上)的试验表明:麦田每公顷施用10%绿磺隆或10%甲磺隆粉剂75克时,残留对下茬玉米发芽没有影响,而对玉米生长、产量有较大影响。播后两个月普查,施甲磺隆地的玉米株高较对照(没施除草剂)低14%–40%、施绿磺隆地中的较对照低7–8%。收获时,施甲磺隆地中玉米植株鲜重较对照轻42–65%、施绿磺隆地中的较对照基本无差异。玉米粒重施甲磺隆的较对照减产33–72%、施绿磺隆的较对照减产23–30%。

绿磺隆在耕层中的平均残留浓度超过 $0.17\mu\text{gkg}^{-1}$ 时水稻就会受害^[12]。又根据陈道文^[13]研究表明:在南京地区(砂壤土,有机质含量 14.89kg^{-1} , pH6.8)每公顷施用绿磺隆30克和60克,到小麦收获后,土壤中残留分别为 $2.3\mu\text{gkg}^{-1}$ 及 $3.1\mu\text{gkg}^{-1}$,由上面讨论的降解可知,这样的用量在北方pH高的地区(pH高、该类除草剂降解慢),残留一定会高于此值,下茬就不能种植玉米、高粱、油菜、大豆等敏感作物。一旦发现残留较高或作物受害,就要采取种植耐药的作物或换水、翻地晒田、降低pH等措施来加速它们的分解。

综上所述可清楚看出,土壤pH是影响此类除草剂在土壤中物化行为的主要因素。在吸附和迁移过程中,影响因素pH>有机质>湿度。在降解过程中,影响因素pH>微生物>温度>湿度。它们在水田和酸性土壤中降解快、在旱田中降解慢,在pH高的地区降解更慢。因此,该地区应特别注意这类除草剂的用量、下季残留及下茬作物的选择,避免作物受害。

参 考 文 献

- [1] A. Walker et al., *Weed Research*, 1989, 29: 281.
- [2] 苏少泉, *杂草学报*, 1988, 2(2): 17.
- [3] 孙敏工, *农业译丛*, 1992, 14(2): 38.
- [4] A. M. Bair et al., *Weeds*, 1989, 1121.
- [5] 程喧生, *杂草科学*, 1988, 2: 1.
- [6] A. Walker et al., *Weed Research*, 1989, 29: 375.
- [7] Thirunarayana et al., *Weed Science*, 1985, 33: 558.
- [8] A. Walker et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1983, 30: 365.
- [9] 苏少泉, *世界农业*, 1992, 9: 27.
- [10] R. L. Anderson et al., *J. Environ.*, 1985, 14(1): 111.
- [11] J. Sabadie, *Weed Research*, 1993, 33: 397.
- [12] 单正军等, *农村生态环境*, 1995, 11(1): 36.
- [13] 陈道文等, *农业环境保护*, 1994, 13(3): 140.