

恶唑菌酮土壤降解影响因子研究<sup>①</sup>

李彦文<sup>1</sup>, 杨仁斌<sup>2</sup>, 郭正元<sup>2</sup>

(1 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

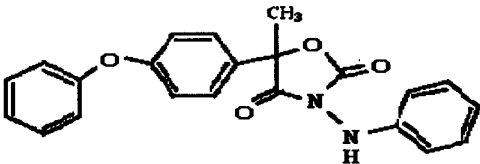
**摘 要:** 探讨了土壤环境中的主要因素: 土壤微生物、温度、含水量、pH 值以及施用有机肥对恶唑菌酮降解的影响。结果表明: 土壤微生物对恶唑菌酮在土壤中的降解起着重要作用, 相同条件下灭菌土壤的降解半衰期是非灭菌土壤的 27.6 倍。环境温度、土壤含水量等对恶唑菌酮降解也有影响, 在 15℃~40℃的试验条件下, 随着温度升高, 恶唑菌酮的降解速率加快, 特别是 15℃~25℃温度范围内降解速率上升较快; 过高和过低的土壤含水量都不利于土壤中恶唑菌酮的降解, 土壤含水量为 50% FC~100% FC 时适宜恶唑菌酮的降解; 此外施用有机肥会加速恶唑菌酮的降解; 而土壤 pH 值对降解的影响不显著。

**关键词:** 恶唑菌酮; 土壤; 降解; 环境因子; 微生物

**中图分类号:** S482.26, X131.3

农药在土壤中的降解除与其基本性质有关外, 还与施药地区的环境条件以及农业耕作方式密切相关。研究农药降解的影响因素是建立数学模型对农药残留动态进行科学评价和预测的基础, 也有利于寻求调控农药有效性的有效措施, 防止土壤污染<sup>[1-3]</sup>。

恶唑菌酮是一种新型高效、广谱性的杀真菌剂, 属于恶唑烷二酮类 (oxazolidinedione) 化合物, 英文通用名为 famoxadone, 结构式为:



实验式: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>  
相对分子质量: 374.4

主要用于防治果树和蔬菜的霜霉病、晚疫病、锈病等<sup>[4]</sup>。恶唑菌酮面世时间不长, 我国即将进行推广使用。目前对恶唑菌酮的研究主要集中在它的药效及其在动植物体内的代谢转化、毒理等方面, 对其在环境中的降解残留及其降解影响因子的研究还没有报道。本文应用气相色谱分析技术, 在实验室可控条件下研究了恶唑菌酮在不同环境土壤中的残留动态变化, 并在此

基础上阐明了土壤微生物及其环境因子对恶唑菌酮降解的影响, 初步探讨了这些环境因子对恶唑菌酮降解的影响机理, 为进一步评价其在土壤生态环境中的持效性提供了依据。

1 材料与方法

1.1 供试药剂

恶唑菌酮标准品 (纯度≥99.6%, 美国杜邦公司提供); 丙酮、甲苯、无水硫酸钠、环己烷、乙酸乙酯、氯化钠、氧化钙 (以上均为分析纯)、弗洛里硅土 (60~80 目, 进口分装)、有机肥 (青岛八福仙有机肥料有限公司出品, N、P、K 含量≥25%, 高级动植物有机物含量≥60%)。

1.2 仪器设备

Agilent6890 型气相色谱仪 (Ni<sup>63</sup> 微池电子捕获检测器); 美国 Agilent 公司 SHZ-2AS 型恒温振荡器; RE-52A 型旋转蒸发器; 生化培养箱; CRDX-2 型灭菌锅。

1.3 供试土样

供试土壤样品为河潮土, 采样深度为 0~20 cm 耕作层土壤, 去杂后自然风干, 过 20 目筛备用。土壤理化性质见表 1。同时测定其田间饱和持水量 (FC)<sup>[5]</sup>。

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of soil

| 土壤名称 | pH  | 有机质<br>(g/kg) | 阳离子交换量<br>(cmol/kg) | 机械组成 (g/kg)    |                    |                |
|------|-----|---------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------|
|      |     |               |                     | 砂粒 (1~0.05 mm) | 粉粒 (0.05~0.002 mm) | 黏粒 (<0.002 mm) |
| 河潮土  | 5.3 | 36.8          | 11.4                | 213.0          | 258.0              | 452.0          |

①基金项目: 农业部农药登记中美合作基金项目资助。

作者简介: 李彦文 (1973—), 女, 湖南长沙人, 硕士, 工程师, 主要从事环境毒理学研究。E-mail: edou6033@163.com

1.4 试验方法

1.4.1 微生物对恶唑菌酮降解的影响 试验设非灭菌土壤和灭菌土壤两种处理（根据试验需要称取若干份）。非灭菌土壤：准确称取 20 g 土样于 150 ml 三角瓶中，加入蒸馏水调节土壤含水量为饱和持水量的 50%，放入 25℃ ± 1℃ 的生化培养箱中保持含水量不变暗培养 7 天。灭菌土壤：同样准确称取 20 g 土样于 150 ml 三角瓶中，然后采用湿热法间歇灭菌 3 次，每次 30 min，之后在无菌操作下加入灭菌水调节土壤含水量为饱和持水量的 50%。按 1 μg/g（土）分别添加恶唑菌酮，将处理好的非灭菌土和灭菌土置于 25℃ ± 1℃ 的生化培养箱中保持含水量不变进行暗培养，定期取样测定恶唑菌酮的残留量。试验同时分别设灭菌与非灭菌的不施药对照。每处理重复 3 次。

1.4.2 环境温度对恶唑菌酮降解的影响 准确称取 20 g 土样于 150 ml 三角瓶中（根据试验需要称取若干份），加入蒸馏水调节土壤含水量为饱和持水量的 50%，放入 25℃ ± 1℃ 的生化培养箱中暗培养，保持含水量不变。7 天后按 1 μg/g（土）的量加入恶唑菌酮。土样分为 3 组，分别在 15℃、25℃、40℃ 进行恒温暗培养，保持土壤含水量不变，定期取样测定恶唑菌酮的残留量。每处理重复 3 次。

1.4.3 土壤含水量对恶唑菌酮降解的影响 准确称取 20 g 土样于 150 ml 三角瓶中（根据试验需要称取若干份），加入蒸馏水调节其含水量为饱和持水量的 30%、50%、75%、100%、125%，置于 25℃ ± 1℃ 的生化培养箱中暗培养，保持土壤含水量不变。7 天后按 1 μg/g（土）的量添加恶唑菌酮，待溶剂挥发后，继续培养，同时保持含水量不变，定期取样测定恶唑菌酮的残留量。每处理重复 3 次。

1.4.4 土壤 pH 值对恶唑菌酮降解的影响 准确称取 20 g 土样放入 150 ml 三角瓶中（根据试验需要称取若干份），按表 2 加入石灰水（100 g/L 氧化钙水溶液）调节土壤 pH 值，加蒸馏水调节含水量为饱和持水量的 50%，置于 25℃ ± 1℃ 的生化培养箱中暗培养，保持水分含量不变。7 天后按 1 μg/g（土）的量加入恶唑菌酮，混匀，待溶剂挥发后，保持水分含量不变，在 25℃ 恒温暗培养 7 天后取出，测定恶唑菌酮含量，每处理重复 3 次。

表 2 用于调节土壤 pH 值的石灰水需要量  
Table 2 Doses of lime suspension used to adjust soil pH value

| 项目          | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-------------|------|------|------|------|------|
| 土样重 (g)     | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   |
| 石灰水添加量 (ml) | 0.0  | 0.1  | 0.2  | 0.5  | 1.0  |
| pH 值        | 5.30 | 6.04 | 6.61 | 7.02 | 8.68 |

1.4.5 有机肥对恶唑菌酮降解的影响 取 150 ml 三角瓶若干个，加入河潮土和有机肥共计 20 g，土壤和肥料比分别为 4:1、1:1、1:2，调节含水量为饱和持水量的 50%，置于 25℃ 的生化培养箱中暗培养，7 天后按 1 μg/g（土）的浓度添加恶唑菌酮标样，与土壤充分混匀，待溶剂挥发后，棉塞封口放入 25℃ 生化培养箱，保持含水量不变，定期测定恶唑菌酮的含量。

1.5 恶唑菌酮残留量分析方法

1.5.1 样品处理 向样品中加入 50 ml 丙酮，振荡提取 1 h，减压过滤，用 10 ml 丙酮洗涤土壤残渣，合并滤液，并转移至装有 10 ml 15% 氯化钠水溶液的分液漏斗中，分别用 90 ml 环己烷/乙酸乙酯（体积比 1:1）混合溶剂萃取 3 次，每次 30 ml，收集上层有机相并浓缩至近干，浓缩液用弗洛里硅土层析柱（层析柱中填充 5 g 经脱活处理的弗洛里硅土，上下两端各填装 2 cm 高无水硫酸钠）净化，用甲苯/丙酮混合溶剂（体积比 19:1）进行淋洗，收集 30 ml 淋洗液，淋洗液在旋转蒸发器上浓缩至近干，氮气吹干，甲苯定容，供气相色谱分析。

1.5.2 检测方法 仪器：Agilent 6890 N 型气相色谱仪（ECD 检测器和 Chemstation 化学工作站）；色谱柱：HP-5 毛细管柱（30 m × id 0.32 mm × 0.25 μm）；色谱条件参见文献[6]。

2 结果与分析

2.1 土壤微生物对恶唑菌酮降解的影响

通过对土壤进行灭菌处理，在同样条件下加恶唑菌酮进行培养，比较了在灭菌与非灭菌土壤中恶唑菌酮的降解情况，结果见图 1 和表 3。图 1 和表 3 的数据表明：土壤微生物对恶唑菌酮的降解有较大的促进作用。在灭菌土壤中，恶唑菌酮降解十分缓慢，经过

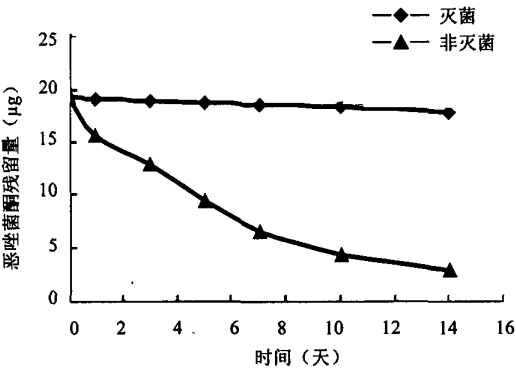


图 1 恶唑菌酮在灭菌与非灭菌土壤中的降解

Fig. 1 Degradation of famoxadone in sterilized and non-sterilized soils

表 3 灭菌与非灭菌土壤中恶唑菌酮降解的动力学参数

Table 3 Dynamic parameters of degradation of famoxadone in sterilized and non-sterilized soils

| 土壤处理 | 降解动力学方程<br>( $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ ) | 相关系数<br>( $r$ ) | 降解速率常数<br>( $K$ ) | 半衰期<br>( $d$ ) |
|------|-------------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| 灭菌   | $C_t = 19.165e^{-0.0048t}$                | -0.9881         | -0.0048           | 144.4          |
| 非灭菌  | $C_t = 18.468e^{-0.1325t}$                | -0.9971         | -0.1325           | 5.23           |

14 天培养，降解率只有 7%，用一级动力学方程外推计算半衰期约为 144.4 天，远远长于非灭菌土壤中的半衰期 5.23 天，灭菌条件下的半衰期是未灭菌的 27.6 倍。

2.2 温度对恶唑菌酮降解的影响

表 4 和图 2 是恶唑菌酮在不同温度下的降解趋势和降解参数。从表 4 中可以看出：随着温度的升高恶唑菌酮的降解速率也随之加快，恶唑菌酮在土壤中的

降解速率与温度呈明显的正相关。在 15℃ ~ 25℃之间，恶唑菌酮的降解速率随温度升高而明显加快，在 14 天中降解率从 52.79% 上升到 84.44%，降解率明显增加；在 25℃ ~ 40℃之间的降解速率增加就显著放缓，随着温度升高，降解率增加 8.69%。这可能因为在 15℃ ~ 25℃之间随温度升高，以恶唑菌酮为降解靶标的微生物活性迅速提高，而随着温度的继续升高，活性提高速率放缓。

表 4 不同温度下恶唑菌酮在土壤中降解的动力学参数

Table 4 Dynamics parameters of degradation of famoxadone in soils different in temperature

| 温度<br>(℃) | 降解动力学方程<br>( $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ ) | 相关系数<br>( $r$ ) | 降解速率常数<br>( $K$ ) | 半衰期<br>( $d$ ) |
|-----------|-------------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| 15        | $C_t = 24.131e^{-0.068t}$                 | -0.9913         | -0.0680           | 10.19          |
| 25        | $C_t = 18.468e^{-0.1325t}$                | -0.9971         | -0.1325           | 5.23           |
| 40        | $C_t = 13.752e^{-0.1871t}$                | -0.9468         | -0.1871           | 3.71           |

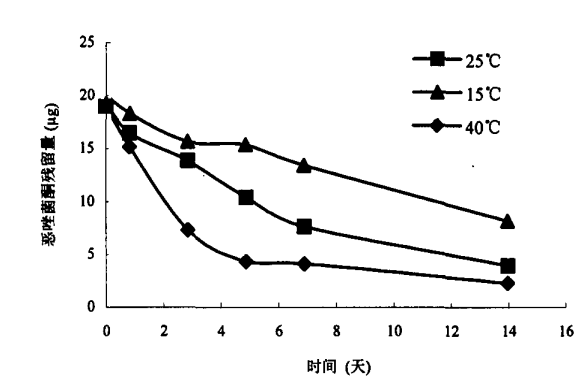


图 2 不同温度下恶唑菌酮降解趋势

Fig. 2 Degradation of famoxadone in soils different in temperature

2.3 土壤含水量对恶唑菌酮降解的影响

恶唑菌酮在不同含水量的土壤中的残留测定结果见图 3 和表 5。从图 3 和表 5 可以看出，恶唑菌酮在不同含水量土壤中降解速率存在差异。在一定的土壤含水量范围内，随着水分含量的增高，恶唑菌酮

的降解速率加快，降解半衰期变短，从 11.20 天缩短至 5.2 天左右，这可能是在 30% FC 到 75% FC，土壤微生物的活性相对较高，从而促进了恶唑菌酮降解。当土壤含水量继续增高特别是超过田间饱和和持水量，呈淹水状态后，降解速率迅速放缓，降解半衰期延长到 17.46 天。

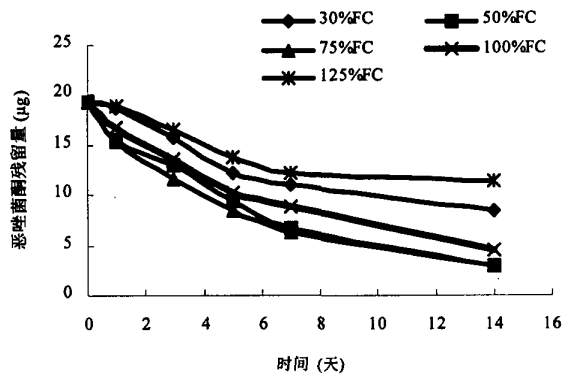


图 3 不同土壤含水量下恶唑菌酮降解趋势

Fig. 3 Degradation of famoxadone in soils different in soil moisture

表 5 不同含水量下恶唑菌酮在土壤降解的动力学参数

Table 5 Dynamics parameters of degradation of famoxadone in soils different in soil moisture

| 土壤含水量   | 降解动力学方程<br>( $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ ) | 相关系数<br>(r) | 半衰期<br>(d) |
|---------|-------------------------------------------|-------------|------------|
| 30%FC   | $C_t = 18.556e^{-0.0619t}$                | 0.9407      | 11.20      |
| 50% FC  | $C_t = 18.468e^{-0.1325t}$                | 0.9942      | 5.23       |
| 75% FC  | $C_t = 17.484e^{-0.1316t}$                | 0.9886      | 5.27       |
| 100% FC | $C_t = 18.369e^{-0.1013t}$                | 0.9936      | 6.84       |
| 125% FC | $C_t = 18.374e^{-0.0397t}$                | 0.8470      | 17.46      |

土壤田间含水量过高和过低都不利于恶唑菌酮在土壤中的降解。一方面是因为微生物活性影响的缘故，另一方面是因为适宜的土壤含水量下土壤的透气性能好，土壤氧化还原电位较高，有利于农药的氧化分解<sup>[7]</sup>。

2.4 pH 值对恶唑菌酮降解的影响

表 6 是恶唑菌酮在土壤中施用不同量石灰，改变

了土壤 pH 值条件下的降解残留量。从表 6 中看出，在土壤中施用一定量的石灰后，恶唑菌酮在土壤中的降解率变化不明显，用 pH 值(x)与降解率(y)进行回归分析得到方程  $y = -0.2362x + 8.1259$ ，相关系数 r 为 0.6313，没有达到显著水平，说明土壤 pH 值不是恶唑菌酮在土壤中降解的主要影响因子。

表 6 不同 pH 值下恶唑菌酮在土壤中的降解率

Table 6 Famoxadone degradation rates in soils different in soil pH

| pH 值 | 初始浓度 $C_0$<br>( $\mu\text{g}$ ) | 7 天平均残留量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 变异系数<br>(%) | 平均降解率<br>(%) |
|------|---------------------------------|-------------------------------|-------------|--------------|
| 5.30 | 19.21                           | 6.72                          | 1.06        | 65.01        |
| 6.04 | 19.21                           | 7.27                          | 2.51        | 62.15        |
| 6.61 | 19.21                           | 6.39                          | 4.41        | 66.74        |
| 7.02 | 19.21                           | 6.09                          | 5.68        | 68.29        |
| 8.68 | 19.21                           | 6.21                          | 4.67        | 67.68        |

2.5 有机肥对恶唑菌酮降解的影响

表 7 是在 3 种不同有机肥配比的土壤条件下恶唑菌酮的降解试验结果。试验表明，随着土壤中有有机肥含量的增加，恶唑菌酮的降解速度加快，半衰期缩短，其半衰期分别为 5.11、4.54 和 3.87 天，说明土壤中有

机肥含量的增加，促进了恶唑菌酮的降解。这是因为土壤有机肥增加，有利于增加土壤中微生物种群的数量和生物活性，加强了对恶唑菌酮的生物降解作用，此外，施用有机肥还会加强土壤对农药的吸附作用，农药被吸附后活性会降低，从而有利于农药的降解<sup>[8-10]</sup>。

表 7 施用有机肥对恶唑菌酮降解的影响

Table 7 Effect of organic manure on degradation of famoxadone

| 土壤:有机肥 | 降解方程<br>( $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ ) | 相关系数<br>(r) | 半衰期<br>(d) |
|--------|----------------------------------------|-------------|------------|
| 4:1    | $C_t = 17.88e^{-0.1357t}$              | -0.9925     | 5.11       |
| 1:1    | $C_t = 17.156e^{-0.1527t}$             | -0.9736     | 4.54       |
| 1:2    | $C_t = 17.835e^{-0.1791t}$             | -0.9773     | 3.87       |
| CK     | $C_t = 18.468e^{-0.1325t}$             | -0.9971     | 5.23       |

3 结论

通过在实验室模拟，对土壤微生物、温度、土壤含水量和 pH 值等因子对恶唑菌酮降解影响进行了研究，发现微生物对恶唑菌酮在土壤中的降解起着重要

作用，因此在一定范围内加施有机肥可明显促进恶唑菌酮的降解。此外环境温度、土壤水分含量等对恶唑菌酮降解也有显著影响。在 15℃ ~ 40℃的试验条件下，随着温度升高，恶唑菌酮的降解速率加快，特别

是 15~25℃ 温度范围内降解速率上升较快; 过高和过低的土壤含水量都不利于土壤中恶唑菌酮的降解, 在土壤含水量为 50% FC ~ 100% FC 时, 恶唑菌酮的降解速率较快; pH 值对恶唑菌酮降解影响不显著。因此合理使用恶唑菌酮农药, 应考虑恶唑菌酮在土壤中的降解特点。

#### 参考文献:

- [1] 汪枳生, 刘多森, 张水铭. 土壤中农药的降解动力学模型研究进展. 土壤, 1997 (3): 125-129
- [2] 吴慧明, 朱金文, 张晶, 朱国念. 新型杀螨剂 F1050 在不同类型土壤中的降解研究. 土壤学报, 2004, 41 (6): 978-982
- [3] 李莲芳, 李国学, 杨仁斌, 郭正元. 水稻土中广灭灵残留动态及降解影响因子的研究. 中国生态农业学报, 2004, 12 (3): 112-115
- [4] EPA. Federal register environmental documents, July 2, 2003 (Vol: 68, Number 127): 39462-39471
- [5] 李学垣. 土壤化学及实验指导. 北京: 中国农业出版社, 1997
- [6] 李彦文, 郭正元, 杨仁斌, 龚道新, 赵卫星. 柑橘中恶唑菌酮残留量的气相色谱分析. 色谱, 2005, 23 (3): 327
- [7] 岳永德, 汤峰, 花日茂. 土壤质地和湿度对农药在土壤中光解的影响. 安徽农业大学学报, 1995, 22 (4): 351-355
- [8] 方晓航, 仇荣亮. 农药在土壤环境中的行为研究. 土壤与环境, 2002, 11 (1): 94-97
- [9] 周风帆, 蔡后健, 金琦, 蔡庆, 王新光. 多效唑土壤吸附及在模拟生态系统分布动态的研究. 南京大学学报, 1994, 30 (1): 55-62
- [10] 刘维屏, Carla G. 利谷隆在土壤中的吸附过程和机理. 环境科学, 16 (1): 16-18

## Degradation of Famoxadone in Soils and Its Affecting Factors

LI Yan-wen<sup>1</sup>, YANG Ren-bin<sup>2</sup>, GUO Zheng-yuan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Environment Department of Jinan University, Guangzhou 510630, China;

<sup>2</sup> College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China )

**Abstract:** Effects of soil microorganism, temperature, soil moisture and pH on degradation of famoxadone were studied. Data showed that DT<sub>50</sub> of famoxadone in sterilized soil was 27.6 times slower than in non-sterilized soil, indicating microorganism was a dominant factor affecting degradation of famoxadone in soil. Some environment factors including temperature, soil moisture, etc. could also affect degradation of famoxadone in soil. The degradation was accelerated significantly when the temperature increased from 15℃ to 40℃, especially from 15℃ to 25℃. It was optimal for famoxadone to degrade, when soil moisture was in the range of 50% FC ~ 100% FC. But soil pH did not have much influence on the degradation.

**Key words:** Famoxadone, Soil, Degradation, Environment factors, Microorganism