

碘甲磺隆钠盐对土壤中过氧化氢酶活性及呼吸作用的影响^①

唐美珍 郭正元 袁 敏 徐 珍

(湖南农业大学农业环境保护研究所 长沙 410128)

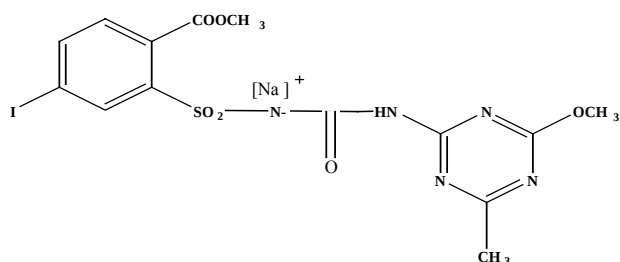
摘 要 通过模拟实验研究了除草剂碘甲磺隆钠盐对土壤中过氧化氢酶活性和土壤呼吸作用的影响。结果表明,在施用量超过田间推荐用量 7 倍的浓度范围内,碘甲磺隆钠盐对土壤中过氧化氢酶活性的影响不明显;当其浓度为 1mg/kg 时,在不同培养时间下,碘甲磺隆钠盐施用后对土壤过氧化氢酶活性的影响呈现出轻微的抑制—激活—恢复的过程;在不同土壤类型中,碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶的抑制性随土壤有机质的增加、pH 值的降低而加强;碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸作用有一定的影响,浓度愈大,土壤呼吸强度初期抑制愈强,随着时间的推移,逐步由抑制转为一定程度的刺激作用,到 12 天后施药土壤与对照组土壤的呼吸强度基本上趋于一致。实验结果表明,碘甲磺隆钠盐对土壤微生物影响较小,属于低毒或无实际危害的农药。

关键词 碘甲磺隆钠盐; 土壤; 过氧化氢酶; 呼吸作用

中图分类号 S482; S154.2

施用农药是保持农业持续高产的重要手段,我国的农药使用范围和使用量正逐年增加。当农药使用量过大,超过了环境对农药的自然消解能力时,农药的有害毒素就在土壤中积累,从而直接影响土壤中微生物种群和酶的活性,并引起对环境生物体的毒性效应^[1]。农药的残留物极有可能在土壤中积累,对环境造成潜在的危害,甚至干扰自然生态平衡^[2]。土壤微生物是土壤生态系统中的主要组成部分,是土壤有机质的分解者,在元素循环中起着不可取代的作用,维持着土壤生态系统的平衡,其对土壤环境的改变反应非常敏感^[3,4]。

碘甲磺隆钠盐,英文通用名称: iodosulfuron-methyl-sodium; 化学名称 (IUPAC): 甲基-4-碘-2-(4-甲氧基-6-甲基-1, 3, 5-二嗪-2-基)脲基磺酰基苯甲酸酯钠盐; 分子式: $C_{14}H_{13}N_5NaO_6S$; 分子量: 529.3; 结构式为:



原药 (含量 ≥ 870 g/kg) 外观为浅米色结晶粉末。研究表明,其大鼠急性经口 LD_{50} 为 2678 mg/kg,急性经皮 $LD_{50} > 2000$ mg/kg,急性吸入 $LC_{50}(4h) > 2.81$ mg/kg,对眼睛中度刺激,对皮肤无刺激,无致敏、致癌作用;对鱼类、鸟、蜜蜂均为低毒,属低毒除草剂^[5]。本文主要研究了碘甲磺隆钠盐对土壤中过氧化氢酶活性及呼吸作用的影响,为合理安全地使用和开发碘甲磺隆钠盐提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 试剂 碘甲磺隆钠盐标准品 (含量 > 980 g/kg) 由法国安万特作物科学公司提供,甲醇为光谱纯, H_2O_2 (300 g/L)、 $KMnO_4$ 、 H_2SO_4 、 HCl 、 $NaOH$ 等均为分析纯。

1.1.2 仪器设备 恒温培养箱,水浴恒温振荡器,密闭标本瓶 (18 cm $\times$ 21 cm), 具塞三角瓶,烧杯等实验室常用仪器。

1.1.3 供试土样 选择没有施用过碘甲磺隆钠盐的田块采样,土柱法采集表层 (0 ~ 20 cm) 土,经风干、除杂、磨碎,过 20 目筛。按文献^[6]介绍的方法测定土壤基本理化性质 (表 1)。

^①农业部下达的中法合作项目资助。

表 1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil tested

土壤	采样地	土样含水量 (g/kg)	有机质 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	pH (H ₂ O)	质地
第四纪红壤	湖南农大农场	4.3	3.20	7.3	5.14	砂壤土
河潮土	湖南长沙县	3.8	2.93	9.1	6.84	壤土
紫泥土	湖南衡山县	3.9	3.45	15.8	4.41	黏壤土

1.2 土壤过氧化氢酶活性的测定方法

土壤过氧化氢酶的测定方法见文献[7], 以 1 kg 干土消耗 0.1 mol/L 高锰酸钾的毫升数表示过氧化氢酶的活性。

1.3 土壤呼吸强度的测定方法

本文选用密闭静置测 CO₂ 法^[7]。

1.4 试验步骤

1.4.1 碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶活性的影响试验 ①不同农药用量对土壤过氧化氢酶活性的影响试验: 称取风干过筛的第四纪红壤 6 份, 每份 10 g 置于 250 ml 的具塞三角瓶中, 编号为 A、B、C、D、E、F。设置 5 个浓度处理水平, 即 0.5、1.0、2.5、5.0、10.0 mg/kg。A 作空白对照, B、C、D、E、F 分别加入上述不同用量的碘甲磺隆钠盐标样, 充分混匀, 放置 30 min, 然后测定其过氧化氢酶活性。重复 3 次。②不同培养时间对土壤过氧化氢酶活性的影响试验: 称取风干过筛的第四纪红壤 4 份, 每份 80 g 置于 250 ml 的具塞三角瓶中, 编号为 A、B、C、D。加入一定量的碘甲磺隆钠盐标准溶液, 使土壤中碘甲磺隆钠盐浓度为 1 mg/kg, 充分混匀, 待溶剂挥发后, 加蒸馏水湿润土壤 (使土壤含水量为其饱和含水量的 50 % 左右)。样品于恒温培养箱中 (25 ± 1) °C 下培养, 于培养后第 1、4、7、14、21 天采样测定其过氧化氢酶活性。③不同土壤类型对土壤过氧化氢酶活性的影响试验: 称取风干过筛的 3 种土壤样品 (河潮土、紫泥土、第四纪红壤) 共 12 份, 每种 4 份, 每份 10 g 置于 250 ml 的具塞三角瓶中, 加入一定量的碘甲磺隆钠盐标准溶液, 使土壤中碘甲磺隆钠盐浓度为 1 mg/kg, 充分混匀, 放置 30 min, 然后测定其过氧化氢酶活性。

1.4.2 碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸强度的影响试验

称取风干过筛的第四纪红壤 100 g 和 2 g 葡萄糖于 150 ml 的烧杯中, 加入少量水以润湿土壤。将烧杯放入 18 cm × 21 cm 的密闭标本瓶中, 在 (25 ± 1) °C 的恒温箱中预培养 7 天。称取预培养好的土样

3 份, 每份 20 g 于具塞三角瓶中, 加入一定量的碘甲磺隆钠盐标准溶液, 使土壤中碘甲磺隆钠盐浓度分别为 0.5、1.0、5.0 mg/kg, 充分混匀, 待溶剂挥发后, 加蒸馏水湿润土壤 (使土壤含水量为其饱和含水量的 50 % 左右), 各放入 18 cm × 21 cm 密闭标本瓶中, 同时放入装有 30 ml 0.1 mol/L NaOH 溶液的小烧杯。然后将其放于 (25 ± 1) °C 的恒温箱中培养。于农药处理后第 2、5、7、10、12、15 天取出装有 NaOH 溶液的小烧杯, 用 0.2 mol/L HCl 滴定剩余 NaOH 溶液, 同时换进新的装有 NaOH 的小烧杯溶液, 继续培养。重复 3 次, 同时做空白试验。每次测定的结果按下式计算 100 g 土壤中 CO₂ 释放量^[8]。

$$W = (\text{空白值} - \text{滴定值}) \times \text{盐酸摩尔浓度} \times \text{CO}_2 \text{分子量} \times 50 / \text{干土质量}$$

式中 W 为 100 g 干土 CO₂ 的释放量 (mg)。

2 结果与讨论

2.1 不同农药用量对过氧化氢酶活性的影响

不同用量的碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶活性的影响结果见表 2。

表 2 不同农药用量对土壤过氧化氢酶活性的影响
(0.1 mol/L KMnO₄, ml/kg)

Table 2 Effect of concentration of iodosulfuron-methyl-sodium on catalase activity in soil

农药用量 (mg/kg)	0.0	0.5	1.0	2.5	5.0	10.0
酶活性	356	353	348	343	340	320
抑制率(%)		0.84	2.45	3.65	4.49	10.11

结果经回归分析后, 得到农药用量与过氧化氢酶活性的方程式:

$$y = -0.3336x + 35.39 (R^2 = 0.9685, n=6, p \leq 0.01)$$

式中: x 代表农药用量; y 代表过氧化氢酶活性。

从表 2 可以看出, 碘甲磺隆钠盐在符合田间推

荐施用量(有效成分 0.625 ~ 1.25 mg/kg)的情况下对土壤过氧化氢酶的活性影响不大,其抑制率只有 0.8% ~ 2.45%。尽管农药用量高出其田间施用量的 7 倍时,土壤过氧化氢酶活性的抑制率也才有 10.11%。从回归方程可以看出,碘甲磺隆钠盐的用量与土壤过氧化氢酶活性间呈显著相关关系。

2.2 不同培养时间对土壤过氧化氢酶活性的影响

从图 1 可以看出,在施药后前 9 天碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶活性呈现轻微的抑制作用。随着时间的推移,施药土壤的过氧化氢酶活性在第 9 天开始超过了对照组,酶的活性被刺激,并且在 21 天达到刺激的最大值,28 天以后施药土壤和对照组土壤的过氧化氢酶活性基本趋于一致。

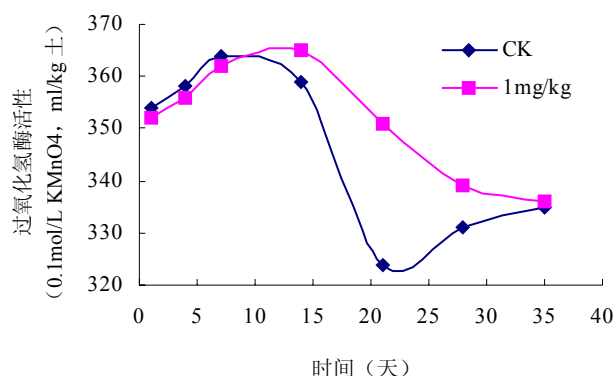


图 1 不同培养时间下碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶活性的影响

Fig. 1 Effect of iodosulfuron-methyl-sodium on catalase activity in the soil varying with duration of incubation

2.3 不同类型土壤对土壤过氧化氢酶活性的影响

不同类型土壤对土壤过氧化氢酶活性的影响如图 2 所示。在低有机质、pH 值相对较高呈中性的河潮土中,碘甲磺隆钠盐对过氧化氢酶活性呈现轻微的刺激作用;而在有机质相对含量高、pH 值呈酸性的紫泥土中,过氧化氢酶活性呈现抑制作用,其酶活性抑制率高达 12.9%。由此可见,碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶的抑制性随土壤有机质的增加、pH 值的降低而加强。

2.4 碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸作用的影响

图 3 为碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸累计量的影响。施药初期,碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸作用全部表现出一定的抑制效果,且其浓度愈高,对土壤呼吸强度的抑制愈大。但随着时间的推移,施用量为 0.5

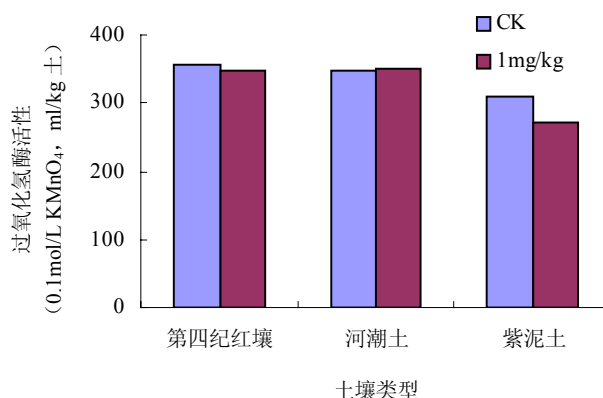


图 2 不同土壤类型对土壤过氧化氢酶活性的影响

Fig. 2 Effects of iodosulfuron-methyl-sodium on catalase activity in different soils

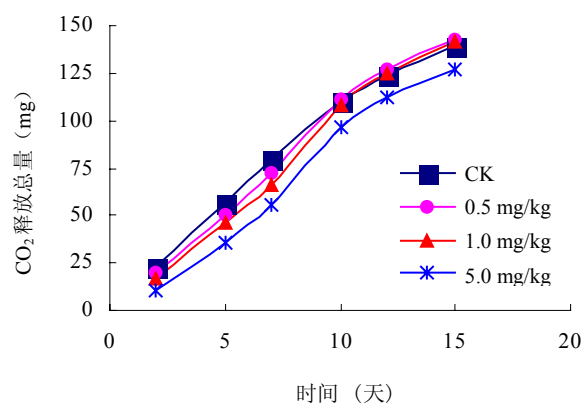


图 3 碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸作用的影响

Fig. 3 Effects of iodosulfuron-methyl-sodium on soil respiration

mg/kg 和 1.0 mg/kg 的土壤中 CO_2 释放量分别在施药后第 10 天和第 12 天基本恢复,而且稍微超出对照的 CO_2 释放量。只有 5.0 mg/kg 用量的土壤表现为长期抑制作用。

2.5 碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸影响的评价

目前我国评价农药对土壤微生物呼吸作用的影响一般采用 3 种方法^[9]。

(1) 安全系数法。它是指使某些微生物指标下降 50% 时的农药浓度与施用时农药浓度的比值。该值越大则农药施用越安全。

(2) 田间用量等级划分法。它是按照田间的各种不同用量在实验室进行模拟试验,测定农药在一定时期内(规定为 15 天)对土壤呼吸作用的影响。将土壤中农药质量分数为 1.0 mg/kg,在试验期间对土壤呼吸作用的抑制强度达 50% 的农药定为高毒级农药;将土壤中农药质量分数为 1.0 ~ 10.0 mg/kg,

抑制强度达 50 % 的农药定为中毒级农药；将土壤中农药质量分数为 $>10.0 \text{ mg/kg}$ ，抑制强度达 50 % 的农药定为低毒级农药。

(3) 危害系数法。危害系数 = 抑制强度 (%) $\times$ 抑制时间 (天) / 达到一定水平时的农药质量分数 (mg/kg)。危害系数越大，农药对土壤呼吸的实际危害越强。化学农药对土壤微生物毒性等级标准为：

危害系数 >200 为严重危害农药； $200 \sim 20$ 为中等危害农药； <20 为无实际危害农药。

根据上述 3 种毒性等级划分标准，供试的碘甲磺隆钠盐农药对土壤呼吸作用没有明显的影响 (表 3)，各处理浓度的碘甲磺隆钠盐的危害系数均不超过 20，表明碘甲磺隆钠盐对土壤微生物属于低毒级或无实际危害级的农药。

表 3 碘甲磺隆钠盐各处理对土壤微生物的危害系数

Table 3 Coefficient of injury of iodosulfuron-methyl-sodium on soil microorganism in different treatments

农药质量分数 (mg/kg)	CO_2 累计释放量 (mg)	抑制强度 (%)	抑制时间 (天)	危害系数
0	139.35			
0.5	142.29	2.11	15	0.633
1.0	141.16	1.30	15	0.195
5.0	127.33	8.63	15	0.259

3 结论

(1) 研究表明碘甲磺隆钠盐的施用量对土壤过氧化氢酶活性没有很大的影响；碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶活性的影响与土壤的性质和培养时间有一定的关系。当其浓度为 1.0 mg/kg 时，在不同土壤中，碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶的抑制性随土壤有机质的增加、pH 值的降低而加强；在不同培养时间里，碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶的影响是施药后最初 9 天土壤过氧化氢酶呈现轻微的抑制作用，随后由抑制转为刺激，并在培养 21 天后达到最大值，随着时间的延长，28 天后施药土壤的过氧化氢酶活性基本恢复与对照组相一致。

(2) 碘甲磺隆钠盐对土壤呼吸作用的影响表现为在施药后 2 天土壤呼吸强度受到显著抑制，且浓度愈大，抑制性愈强。但随着时间的推移，逐渐由抑制作用转为一定程度的刺激作用，并且在施药 12 天后施药土壤的呼吸强度基本恢复与对照组相一致。

(3) 土壤微生物学指标的降低可能与该类除草剂的生物毒性有关，有人报道，磺酰脲类除草剂在土壤中即使浓度很低，其毒性也会抑制作物的生长^[10, 11]。培养 12 ~ 28 天后，碘甲磺隆钠盐对土壤过氧化氢酶和呼吸作用影响基本上变小。碘甲磺隆钠盐对土壤微生物学指标的影响随时间的变化趋势可能与该除草剂在土壤中的降解速率有关，根据报道

此除草剂在最初 15 天内降解迅速。因此认为当除草剂在土壤中迅速降解后，其对土壤生物学指标和作物的生物毒性随之消退。碘甲磺隆钠盐对土壤微生物影响较小，属于低毒或无实际危害的农药。

参考文献

- 1 陈中云, 闵航. 农药污染对水稻田土壤硫酸盐还原菌群数量及其活性影响的研究. 土壤学报, 2004, 41 (1): 97 ~ 102
- 2 叶央芳, 闵航, 周湘池. 苯噻草胺对水田土壤呼吸强度和酶活性的影响. 土壤学报, 2004, 41(1): 93 ~ 96
- 3 刘天学, 纪秀娥. 焚烧秸秆对土壤有机质和微生物的影响研究. 土壤, 2003, 35 (4): 347 ~ 348
- 4 Chen GC, He ZL, Wang YJ. Impact of pH on microbial biomass carbon and microbial biomass phosphorus in red soils. Pedosphere, 2004, 14 (1): 9 ~ 15
- 5 Wrede A. 使阔得 6.25 % 残留分析资料. Hoechst Schering Agrovin GmbH
- 6 劳家桢. 土壤农化分析手册. 北京: 农业出版社, 1988
- 7 许光辉. 土壤微生物分析方法手册. 北京: 农业出版社, 1986
- 8 朱鲁生, 王军. 乙草胺和莠去津对土壤微生物的影响及安全性评价. 土壤与环境, 2000, 9 (1): 71 ~ 72
- 9 蔡道基, 江希流, 蔡玉祺. 化学农药对生态环境安全评价研究 I: 化学农药对土壤微生物的影响与评价. 农村

- 生态环境, 1986, (2): 9 ~ 13
- 10 陈祖义, 程薇, 成冰. ^{14}C 氯磺隆的土壤结合残留及其有
效性. 南京农业大学学报, 1996, 19: 78 ~ 83
- 11 Kotoula-Syka E, Eleftherohorinos IC, Gagianas AA, et al. Phytotoxicity and persistence of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl, triasulfuron and tribenuron-methyl in three soils. Weed Research, 1993, 33: 355 ~ 367

EFFECTS OF IODOSULFURON-METHYL-SODIUM ON CATALASE IN SOIL AND SOIL RESPIRATION

TANG Mei-zhen GUO Zheng-yuan YUAN Min XU Zhen

(Institute of Agro-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128)

Abstract Effects of iodosulfuron-methyl-sodium on catalase in soil and soil respiration were studied by simulation in laboratory. The results showed that when the concentration of iodosulfuron-methyl-sodium was 7 times as high as is recommended for field application also had no significant effect on soil catalase activity; But when the concentration was 1mg/kg, the catalase activity of soil was slightly inhibited at first, then stimulated, and at last restored; In the different soils, the higher the organic matter and the lower the pH, the greater the effect of the substance on catalase activity. Iodosulfuron-methyl-sodium also had some effects on soil respiration. The higher the concentration of the substance, the greater the influence in the early days. But as time went by, inhibition was gradually replaced by stimulation. After 12 days respiration of the soil treated with iodosulfuron-methyl-sodium was similar to that in CK. Results of the experiments showed that iodosulfuron-methyl-sodium did little harm to soil microorganisms, and it was a kind of herbicide of low toxicity or no-real harm.

Key words Iodosulfuron-methyl-sodium, Soil, Catalase, Soil respiration