

多菌灵在酸化黑土中迁移性能的抑制

韩兴¹, 袁忠华¹, 张铎², 刘会青¹, 李明石¹, 王玉军¹

(1. 吉林农业大学 资源与环境学院, 吉林 长春 130118; 2. 长春市环境保护局 净月经济开发区分局, 吉林 长春 130122)

摘要: 利用自行研制的原状土淋溶柱, 研究了多菌灵在蔬菜地酸化黑土中的迁移规律, 并通过调控土壤 pH 值和有机质含量, 探讨了抑制多菌灵在黑土中迁移的技术措施。结果表明, 添加消石灰, 土壤值由 5.1 上升至 6.2, 多菌灵淋出量峰值较对照延迟出现, 总淋出量较对照处理减少了 31.3%; 当土壤有机质含量由 21.2 g/kg 提升至 30.7 g/kg 时, 多菌灵的总淋出量减少了 23.7%; 当同时添加消石灰和秸秆后, 土壤中多菌灵的淋出峰值出现延迟, 总淋出量较对照处理减少了 46.0%, 效果优于消石灰或秸秆单施处理, 但混施处理的效果略低于二者单施处理之和。

关键词: 多菌灵; 酸化黑土; 淋溶

文献标识码: B

文章编号: 1000-288X(2014)05-0187-03

中图分类号: X131.3

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.05.042

Inhibition of Carbendazim Leaching Ability in Acidified Black Soil

HAN Xing¹, YUAN Zhong-hua¹, ZHANG Duo², LIU Hui-qing¹, LI Ming-shi¹, WANG Yu-jun¹

(1. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China; 2. Development Office of Jingyue Economic Zone, Environmental Protection Bureau of Changchun City, Changchun, Jilin 130122, China)

Abstract: Using the independently made undisturbed soil column, the authors analyzed the migration rule of carbendazim as added in vegetable land with acidified black soil, and studied the inhibiting measures by regulating soil pH value and organic matter contents. The results showed that: (1) Soil pH value increased from 5.1 to 6.2, carbendazim leaching amount peak was delayed, and the total amount of leaching decreased by 31.3% compared to the control after application the hydrate lime. (2) When soil organic matter content was increased from 21.2 g/kg to 30.7 g/kg, the total amount of carbendazim adsorbed by soils decreased by 23.7%. (3) When addition of the hydrated lime and straw in soil at the same time, carbendazim leaching peaks were delayed too, and the total amount of leaching was 46.0% lower than that of the control. The effect of mixed application of the hydrated lime and straw on leaching delay was better than that of single application of hydrated lime or straw, but it was slightly lower than the sum of the hydrated lime and straw.

Keywords: carbendazim; acidified black soil; leaching

多菌灵(Carbendazim)化学名称为苯并咪唑—2—氨基甲酸甲酯,属于苯并咪唑类的内吸性杀菌剂,具有高效、抑菌谱广等优点,在中国,属于为数不多的万吨级杀菌剂之列^[1-2]。由于多菌灵对哺乳动物雄性生殖功能影响较为明显,中国规定其每日允许摄入量(ADI)为0.03 mg/kg^[1,3]。

多菌灵被广泛用于蔬菜、水果和中药材种植中,这些经济作物栽培,多数为高投入高产出的种植模式,化学肥料投入量大,土壤酸化现象十分明显^[4],并且高产出农田一般会表现出土壤有机质含量逐渐下降的趋势。随着土壤有机质含量下降及 pH 值降低,残留期较长的多菌灵在土壤中的迁移性能会有所增加,从而增大对水体的污染风险^[5]。

目前多菌灵的研究主要体现在其药效,在土壤中的吸附及淋溶特性以及在植物体内的残留规律等方面,而有效降低蔬菜田中多菌灵对地下水污染的方法研究还有待进一步深入。

本文拟通过自行研制的原状土淋溶柱,研究多菌灵在蔬菜地土壤中的迁移规律,并通过调控土壤 pH 值和土壤有机质含量,探讨抑制多菌灵在土壤中迁移的技术措施,以期对农业面源污染防控提供必要的技术措施。

1 材料与方法

1.1 材料

多菌灵标准品,天津市东方绿色技术发展公司提

收稿日期:2014-04-04

修回日期:2014-05-30

资助项目:吉林省重大科技攻关专项“黑土区典型除草剂流失的阻控技术研发与示范”(20130204054SF)

作者简介:韩兴(1976—),男(汉族),吉林省长春市人,硕士,讲师,主要从事水土保持研究。E-mail:jlnhx@126.com。

通信作者:王玉军(1972—),男(汉族),吉林省舒兰市人,博士,教授,主要从事农业面源污染防控研究。E-mail:jlnwangyujun@163.com。

供(纯度 99.0%);多菌灵原药(纯度 95%),华源公司南天一分厂提供。

供试小区土壤类型为黑土,常年种植蔬菜,每年 2~3 季。土壤 pH 值为 5.1,有机质含量为 21.2 g/kg,粒径小于 0.01 mm 的物理性黏粒含量为 23.18%。

1.2 方法

(1) 田间试验方法。2012 年 5 月 25 日于田间设置 4 个处理,每个处理 3 次重复。处理 1 为对照,不施用消石灰和秸秆,处理 2 按照每 1 m² 土地施用消石灰 2.0 kg,处理 3 按照每 1 m² 土地施用切碎至 0.5 cm 的黄瓜秸秆 4.0 kg,处理 4 按照每 1 m² 土地施用消石灰 2.0 kg 和切碎至 0.5 cm 的黄瓜秸秆 4.0 kg。对 4 个处理小区的土地按照相同的措施进行翻耕 20 cm,使施用的物料与土壤充分混匀,平整土地,不种植任何植物进行静态培养 3 个月。

(2) 多菌灵淋溶试验方法。参照已有文献制备原状土淋溶柱^[6]。于 2012 年 8 月 26 日,在不破坏土壤结构的前提下,将不同供试小区的土壤采集至原状土淋溶柱中,土壤采集深度为 30 cm。每个淋溶柱的土壤表层施入 100 mg 多菌灵,覆盖 1 cm 厚的细土,以避免多菌灵的光解和挥发。避光平衡 24 h 后,于 2012 年 8 月 27 日从原状土淋溶柱的顶端加去离子水进行淋溶,控制实验室温度为 25 ℃,淋溶速度为 4.2 ml/min,采用连续淋溶的方式。淋溶前,在表层土壤加入示踪剂 KBr,当示踪剂达到原状土淋溶柱出口时,开始收集淋溶液,每次收集 250 ml,共收集 8 次。分析淋溶液中多菌灵的含量。

(3) 多菌灵前处理及测定方法。取淋溶液 10.0 ml,加入 2 mol/L 的盐酸溶液 1 ml,酸性条件下多菌灵生成盐溶于水,转移至 250 ml 分液漏斗中,用 10~15 ml 氯仿洗涤淋溶液 2~3 次,将淋溶液中的有机杂质去除,弃去分液漏斗中下层的氯仿。水相用适量的 2 mol/L 盐酸、氢氧化钠溶液调节 pH 值为 7,重新生成多菌灵,用 15 ml 氯仿萃取淋溶液 2~3 次,将多菌灵转移至有机相,合并萃取液,用无水硫酸钠脱水后,进行高效液相色谱分析^[7]。

(4) 土壤 pH 值和有机质含量测定方法。分别采用电位法和电热板加热—K₂Cr₂O₇ 容量法^[8]。

2 结果与分析

2.1 酸化黑土中多菌灵的淋溶性能研究

图 1 中对照处理表明,在酸化的黑土中,当淋溶液取样次数为 6 次(淋出液体积为 1 250~1 500 ml)时,多菌灵淋出量达到峰值。

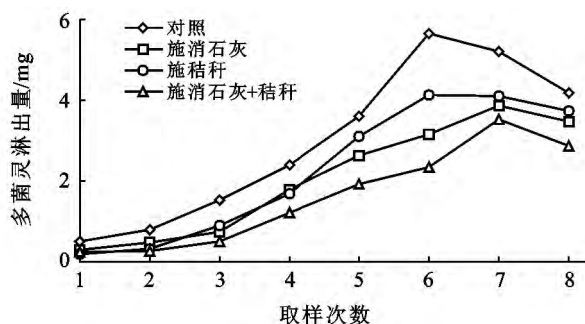


图 1 多菌灵淋出量随淋溶液用量的变化情况

根据每次淋出量计算出 8 次取样的总淋出量(表 1),对照处理多菌灵的淋出量为 23.87 mg,仅为加入量的 23.87%,相对于阿特拉津等其他有机农药,淋出比例相对较高,与未酸化的土壤相比,淋出比例也明显增高^[6],说明多菌灵在酸性土壤中的淋溶性能较强,应设法避免。

表 1 不同处理对多菌灵淋溶效果的影响

处理	总淋出量/mg	淋出量降低比例/%
对照	23.9±0.8a	0
施消石灰	16.4±0.3c	31.3
施秸秆	18.2±0.3b	23.7
施消石灰+秸秆	12.9±0.1d	46.0

注:不同小写字母表示不同处理之间的差异显著性($p < 0.05$)。

2.2 土壤 pH 值对土壤中多菌灵淋溶性能的影响

向酸化黑土中施加消石灰,静态培养 3 个月之后,土壤 pH 值由 5.1 上升至 6.2。施消石灰处理的淋溶试验表明(图 1),多菌灵淋出峰值出现在第 7 次取样,较对照处理延后,说明其淋溶性能有所降低,总淋出量由对照处理的 23.9 mg 降至 16.4 mg(表 1),降低比例达到 31.3%。由于多菌灵可溶于无机酸及醋酸,并形成相应的盐,化学性质稳定^[9];随着土壤 pH 值的升高,水溶性较强的盐重新转化为多菌灵,水溶性降低,淋溶性能也相应下降。因此,适当施用消石灰等碱性物质,是控制多菌灵在酸化土壤淋溶的有效措施。

2.3 土壤有机质含量对土壤中多菌灵淋溶性能的影响

土壤有机质含有多种官能团,如氨基、羧基、羟基、酚基等,这些基团可以通过吸附、配合、分配等作用与有机农药发生反应,从而影响到有机农药在土壤中的环境行为^[10]。一般来说,向土壤中施用有机物料是提高土壤有机质最为快捷的措施,土壤有机质含量升高,能够促进土壤对有机污染物的吸附,增加土壤对污染物的固持能力,从而降低对地下水的污染风险。

土壤施加秸秆静态培养 3 个月后,土壤有机质含量由 21.2 上升至 30.7 g/kg。施秸秆处理的淋溶试验表明(图 1),多菌灵淋出峰值出现在第 6 次取样,与对照处理一致。多菌灵总淋出量为 18.2 mg,显著低于对照处理;与施消石灰处理相比,施秸秆处理对多菌灵淋溶的控制效果略差一些(表 1),但绝不可片面地认为降低酸化土壤中多菌灵等有机农药对地下水的污染,提高土壤 pH 值的效果优于提高土壤有机质含量。其原因有两方面:一方面,有可能是土壤 pH 值增加的幅度较大(pH 值由 5.1 升至 6.2,相当于 H^+ 降低为原来的 1/13),而有机质含量增加的幅度较小造成的,若大幅度增加有机质含量,有可能会得到有机质含量增加的效果好于提高 pH 值;另一方面,多数有机农药在水相中的溶解性能与 pH 值关系不是十分密切,多菌灵易溶于酸只是一个特例^[11]。基于上述原因:作者认为通过增施有机肥控制农药在酸化土壤中的迁移性能适用于绝大多数有机农药,而通过提高酸化土壤 pH 值来控制农药的迁移性能只是适用于多菌灵等少数农药,不具有普遍意义。

2.4 消石灰和秸秆混施对土壤中多菌灵淋溶性能的影响

图 1 表明,消石灰和秸秆混施处理的多菌灵峰值淋出量出现在第 7 次取样,较对照处理延后,说明多菌灵的淋溶性能低于对照处理。

表 1 表明,消石灰和秸秆混施处理的多菌灵总淋出量为 12.9 mg,与对照处理相比,淋出降低比例为 46.0%;而单施消石灰处理和单施秸秆处理的多菌灵淋出降低比例分别为 31.3%和 23.7%,二者之和为 55.0%,说明消石灰和秸秆混施对多菌灵的淋溶具有一定的抵消作用。

提高土壤 pH 值和土壤有机质含量会抑制多菌灵在土壤中的淋溶性能的原因在前 2 个部分已经进行了详细讨论,而 2 种措施单独采用的效果之和优于同时采用的效果,其主要原因可能是:(1) 本文试验中施用不是腐熟的有机肥,而是有机物料,有机物料转化为土壤有机质的过程中,必然会产生分子量不是很大的有机酸等中间产物,最终积累大量的胡敏酸、富里酸等腐殖物质^[12],这些物质的产生必然使土壤的 pH 值降低或者与施用的消石灰发生中和反应,导致消石灰对酸化土壤的中和效果未能全部表现出来。(2) 土壤有机质的分子结构中含有具有酸碱缓冲作用的官能团^[13],也会导致消石灰对酸化土壤的中和效果未能全部表现出来。(3) 有机质含量较高的土壤,一般来说土质疏松,土壤结构较好,水分移动性增强,多菌灵的淋溶性能也有可能相对增加^[14]。

(4) 利用消石灰强行调控土壤酸碱度之后,土壤中的微生物不能立即适应新环境^[15-16],导致混施处理的秸秆转化效果劣于秸秆单施处理。基于上述 4 点可能原因,消石灰与秸秆混施,虽然会增加对多菌灵淋溶的抑制作用,但混施处理的效果低于二者单施处理之和。因此,在农业生产中,通过增加有机质来抑制污染物迁移,一定要充分考虑到有机质对某些污染物的不利影响。

3 结论

(1) 多菌灵在供试条件下,淋出率高达 23.87%,对地下水污染风险较大。

(2) 向供试的酸化黑土分别施加消石灰和秸秆,多菌灵的总淋出量分别为 16.4 和 18.2 mg,较对照处理分别降低 31.3%和 23.7%,并且前者的多菌灵淋出量峰值延后于后者。因此,在本文特定的试验条件下,施加消石灰处理的效果优于施加秸秆处理。

(3) 消石灰和秸秆混施处理,多菌灵的总淋出量为 12.9 mg,较对照处理降低 46.0%,效果优于消石灰或秸秆单施处理;但混施处理的效果略低于二者单施处理之和。

[参 考 文 献]

- [1] 向月琴,高春明,庞国辉,等.土壤中多菌灵的降解动态及其对土壤微生物群落多样性的影响[J].土壤学报,2008,45(4):699-704.
- [2] 徐宝才,岳永德,胡颖蕙,等.多菌灵的光化学降解研究[J].环境科学学报,2000,20(5):616-620.
- [3] 中华人民共和国卫生部,GB2763—2005 中国国家标准化管理委员会.食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [4] Guo Jingheng, Liu Xuejun, Zhang Yu, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010,327(2):1008-1010.
- [5] Semra C, Sermin E, Osman N E, et al. Assessment of leaching characteristics of heavy metals from industrial leach waste[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013,123(10):165-171.
- [6] 王玉军,刘会青,李业东,等.多菌灵在原状土中的淋溶特性[J].农药,2013,52(1):41-44.
- [7] 李明石,王玉军,徐徐,等.多菌灵在黑土中的吸附及解吸行为[J].东北林业大学学报,2011,39(5):131-132.
- [8] 中国土壤学会农业化学专业委员会.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:科学出版社,1984.
- [9] 张浩,王岩,刘冬华,等.大豆植株及土壤中多菌灵残留分析方法的研究[J].吉林农业大学学报,2004,26(5):535-537.

(下转第 195 页)

- 壤保持效益价值评估[J]. 中国人口·资源与环境, 2010,20(5):64-69.
- [10] 中华人民共和国水利部水土保持监测中心. 全国第二次土壤侵蚀遥感调查报告[R]. 北京,2001.
- [11] Wischmeier W H, Smith D D. Predicting rainfall erosion losses: A guide for conservation planning [M]. Agricultural Handbook of USDA, No. 537. Washington DC, 1978.
- [12] Yu Bo, Rosewell C J. An assessment of a daily rainfall erosivity model for New South Wales[J]. Australian Journal of Soil Research, 1996,34(1):139-152.
- [13] Kettler T A, Doran J W, Gilbert T L. Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses [J]. Soil Science Society of America Journal, 2001,65(3):849-852.
- [14] 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究(I):土壤有机矿质复合体中腐殖质氧化稳定性的初步研究[J]. 土壤学报,1963,11(3):286-294.
- [15] Sharply A N, Williams J R. EPIC: Erosion/Productivity Impact Calculator (1): Model Documentation[M]. United States Department of Agriculture Technical Bulletin Number 1768, USDA. Washington DC, 1990.
- [16] 蔡崇法,丁树文,史志华. 应用 USLE 模型与地理信息系统 IDRISI 预测小流域土壤侵蚀量的研究[J]. 水土保持学报,2000,14(2):19-24.
- [17] Lufafa A, Tenywa M M, Isabirye M. Prediction of soil erosion in a lake victoria basin catchment using a GIS-based universal soil loss model [J]. Agricultural Systems, 2003,76(3):883-894.
- [18] Nearing M A, Romkens M J M, Norton L D, et al. Measurements and models of soil loss rates[J]. Science, 2000,290(5495):1300-1301.

(上接第 189 页)

- [10] Gondar D, López R, Antelo J, et al. Effect of organic matter and pH on the adsorption of metalaxyl and penconazole by soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,260(6):627-633.
- [11] Sheng Guangyao, Yang Yaning, Huang Minsheng, et al. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char [J]. Environmental Pollution, 2005,134(3):457-463.
- [12] 朱林,张春兰,沈其荣. 施用稻草等有机物料对黄瓜连作土壤 pH、EC 值和微生物的影响[J]. 安徽农业大学学报,2001,28(4):350-353.
- [13] 奚森. 土壤有机质[M]. 北京:科学出版社,2010.
- [14] 韩兴,李业东,张晓梅,等. 铜在草甸黑土中的淋溶规律及其对不同因素的响应[J]. 水土保持学报,2012,26(1):112-115.
- [15] 王富国,宋琳,冯艳,等. 不同种植年限酸化果园土壤微生物学性状的研究[J]. 土壤通报,2011,42(1):46-50.
- [16] Wan Rui, Zhang Shuying, Xie Shuguang. Microbial community changes in aquifer sediment microcosm for anaerobic anthracene biodegradation under methanogenic condition [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012,24(8):1498-1503.