

黑土和棕壤中甲胺磷的根际降解脱毒模拟研究^{*}

于 颖^{1,2} 周启星^{1**}

⁽¹⁾ 中国科学院沈阳应用生态研究所 陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016;

⁽²⁾ 大连海事大学环境科学与工程学院, 大连 116026)

【摘要】 利用塑料根际盒研究了甲胺磷在黑土和棕壤大豆根际和非根际环境中的降解脱毒行为。结果表明, 甲胺磷虽是急性毒性较高的农药, 但在土壤环境中能很快降解, 并且同等条件下, 甲胺磷在黑土中的残留量普遍低于棕壤。在无大豆种植情况下(对照处理), 培养试验第 2 天, 棕壤甲胺磷残留量约为 33 %, 黑土只有 26 %。在大豆根际圈中, 甲胺磷的降解明显加快, 尤其是在黑土中。第 9 天, 根际盒中层黑土和棕壤的农药残留分别比无植物对照低 87.5 % 和 76.0 %。甲胺磷的土壤降解过程符合一级动力学方程, 降解半衰期为 2 d 左右。

关键词 黑土 棕壤 甲胺磷 根际圈 降解脱毒

文章编号 1001 - 9332(2005)09 - 1761 - 04 **中图分类号** X131.5 **文献标识码** A

Degradation-detoxification behavior of methamidophos in phaeozem and burozem rhizosphere. YU Ying^{1,2}, ZHOU Qixing¹ (¹ Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; ² College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China). -Chin. J. Appl. Ecol., 2005, 16(9): 1761 ~ 1764.

With plastic rhizobox system, this paper studied the degradation behavior of methamidophos in the rhizosphere and non-rhizosphere of phaeozem and burozem planted with soybean. The results suggested that methamidophos could be rapidly decomposed in soil environment despite its higher acute toxicity, and its residual amount in phaeozem was generally below the level in burozem under same condition. In the absence of soybean (control), the residual amount of methamidophos at the 2nd day of incubation was about 33 % in burozem, whereas only about 26 % in phaeozem. An accelerated degradation of methamidophos in soybean rhizospheric soil was observed, especially in phaeozem. At the 9th day of incubation, the insecticide residue in the middle rhizobox phaeozem and burozem with soybean was decreased by 87.5 % and 76.0 %, respectively, compared with that of the control. The degradation process of methamidophos in soil environment followed the first-order equation, and its half-life was about 2 days.

Key words Phaeozem, Burozem, Methamisophos, Rhizosphere, Degradation-detoxification.

1 引 言

甲胺磷(Methamidophos, 化学名 O, S - 二甲基氨基硫代磷酸酯)是一种广谱、高效的有机磷杀虫剂, 我国年需求量保持在万吨以上^[6]。由于长期使用, 我国许多地区土壤中存在着一一定的残留污染, 其含量范围达 13.7 ~ 33.8 mg · kg⁻¹^[21, 22]。同时, 甲胺磷易溶于水、急性毒性较高, 对土壤生态系统生命组分的毒害效应对地表水体、地下水污染的威胁不容忽视^[3, 7, 16, 18]。目前, 尽管有些省份已明令禁止销售和使用甲胺磷, 但由于甲胺磷价格便宜、药效高, 在东北地区仍然普遍应用^[19]。

根际圈以植物根系为中心, 聚集了大量的生命物质及其分泌物, 构成了极为独特的“生态单元”。鉴于其独特的物理、化学和生物学活性^[14], 根际圈在污染土壤生态脱毒与修复中的作用日益受到关

注^[23, 24]。有研究表明, 农药在根际中的分解速率明显加快。对硫磷在水稻根际中降解 22.6 % 时, 非根际仅降解 5.5 %^[10]。涕灭威在玉米、绿豆和豇豆根际环境中的降解速率常数分别是其对照的 1.5 ~ 2.0 倍^[13]。当处理浓度为 1.0 mg · kg⁻¹ 时, 丁草胺在小麦非根际土与根际土的半衰期分别为 18.0 d 和 7.7 d, 降解速率常数分别为 0.0385 和 0.0902^[20]。尽管对农药的根际降解动态已有一些文献报道, 但是与现有偏重重金属根际效应的研究^[8, 15]相比, 这方面的资料非常缺乏, 仍需从根际环境的自身脱毒角度进行深入分析, 以便明确农药根际降解脱毒过程的主要影响因子。

* 国家杰出青年科学基金项目(20225722)、国家自然科学基金重点项目(20337010)和国家重点基础研究发展规划资助项目(2004CB418503)。

** 通讯联系人。E-mail: zhouqixing2003@yahoo.com
2004 - 10 - 12 收稿, 2005 - 03 - 26 接受。

大豆 (*Glycine max*) 是我国东北的主栽作物, 对于该地区农业的可持续发展具有重要意义。但是, 大豆根际是否具有较强的降解甲胺磷的生态行为则没有相关报道。为此, 本研究以大豆为供试植物, 研究甲胺磷在大豆根际中的降解脱毒, 为利用根际环境降低有机污染物毒性, 减少污染物的食物链传递和富集提供理论依据。

2 材料与方法

2.1 供试材料

2.1.1 土壤 供试黑土和棕壤是东北地区的典型土壤, 分别采自中国科学院海伦生态实验站 (47°26' N, 126°38' E) 和沈阳十里河生态试验站 (41°31' N, 123°24' E) 未被污染的休耕地。黑土和棕壤的 pH 分别为 6.48 和 6.09, 有机质分别为 3.98% 和 2.31%, CEC 分别为 32.92 和 19.23 cmol kg⁻¹, < 0.001 mm 黏粒组成分别为 29.02% 和 17.10%。土壤风干后过 2.0 mm 筛, 按 25% 含水量均匀拌入 40% 甲胺磷乳油, 使土壤含纯甲胺磷的浓度为 20 mg kg⁻¹ (风干土)。

2.1.2 作物 东北大豆, 品种为铁丰 30 号, 购自沈阳农业大学。

2.1.3 根际盒装置 由 3 个大小不一的塑料方盒相叠组成 (图 1), 规格分别为: 上盒 9.0 cm × 9.0 cm × 3.7 cm; 中盒 9.3 cm × 9.3 cm × 3.5 cm; 下盒 10.0 cm × 10.0 cm × 6.0 cm。上盒底部镂空, 用 400 目尼龙纱网与中盒分隔, 内装相当于 200 g 干土重的黑土和棕壤。中盒和下盒内装同样土壤, 分别相当于干土重 100 g 和 200 g。为避免中盒与下盒内土壤水分状况相差悬殊, 中盒底部有两条平行的细透水缝。

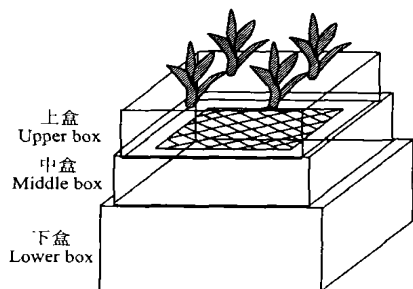


图 1 根际盒装置示意图

Fig. 1 Rhizobox constructed profile.

2.2 研究方法

2.2.1 根际培养试验 催芽后 6 粒大豆种子等距离播种于上盒内, 每盒加入 25 ml 蒸馏水并称重记录, 作为其后补充水分的参照。根际盒放入恒温光照生化培养箱内 25℃ 培养, 并在间歇光照条件 (约 3 000 lx 光照 14 h, 黑暗 10 h) 下培养 2、5、9、14、20 和 27 d 后取样分析土壤甲胺磷残留量。试验共有对照和种植大豆两种处理, 每处理 3 次重复。对照除上盒不种大豆外, 其余条件完全相同。

2.2.2 甲胺磷土壤残留测定 称相当于干土重 10 g 的鲜土于具塞三角瓶中, 加 4 g NaCl 和 60 ml 蒸馏水, 振荡 1 h 后将

土壤溶液转移到玻璃离心管中, 离心, 过滤入另一三角瓶, 再向具塞三角瓶中加入 20 ml 蒸馏水清洗土壤残渣, 过滤, 三角瓶中合并两次提取液, 从中吸取 40 ml 置于 250 ml 分液漏斗内, 加 10 g 无水硫酸铵 (饱和), 顺次加入 20 ml 乙酸乙酯、20 ml 乙酸乙酯/甲醇混合液 (乙酸乙酯与甲醇的比例为 5:1)、15 ml 乙酸乙酯萃取, 静置分层后, 过盛装无水硫酸钠漏斗 (无水硫酸钠经 400℃ 马福炉 3 h 烘过), 合并有机相, 乙酸乙酯定容 50 ml 并在旋转浓缩仪上浓缩至 1 ml, 利用气相色谱 (HP6890) 测定^[11]。气相色谱条件: 毛细管柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 内装 HP-210, 19091-613 (50% Trifluoropropyl ME Siloxane); 温度: 柱温 130℃, 进样口 220℃, 氮磷检测器 280℃; 气体流速: 氮气 30 ml·min⁻¹、氢气 3 ml·min⁻¹、空气 60 ml·min⁻¹; 进样量 1 μl, 保留时间为 2.3 min。样品回收率在 70% 以上。

3 结果与讨论

3.1 甲胺磷的降解脱毒动态

由图 2 可知, 甲胺磷是急性毒性较高的杀虫剂, 土壤降解十分迅速。在无大豆种植情况下 (对照处理), 培养试验开始第 2 天, 棕壤甲胺磷残留量约为 33%、黑土甲胺磷残留量约 26%; 至第 14 天, 根际盒上层黑土已无甲胺磷检出。

种植大豆对甲胺磷降解影响显著。在根际盒上层土壤中, 第 3 次取样 (第 9 天) 是值得注意的转折点, 在此之前大豆生长对甲胺磷降解影响不大。在第

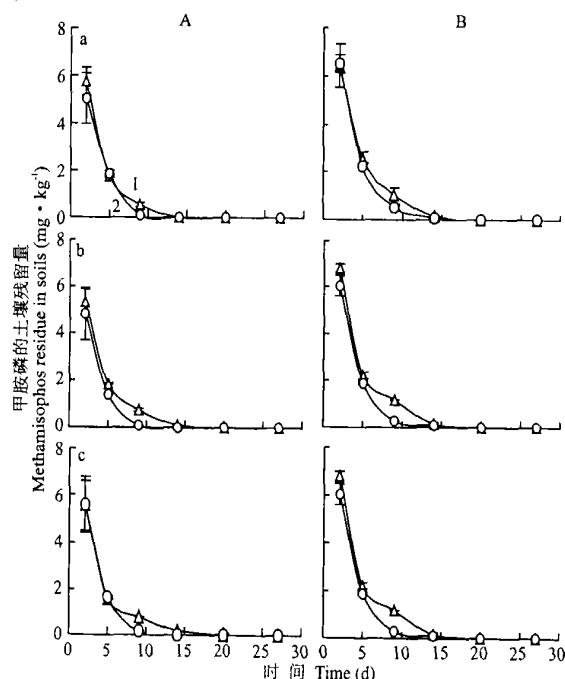


图 2 甲胺磷在黑土 (A) 和棕壤 (B) 中的残留动态 (25℃)

Fig. 2 Methamidophos residue in phaeozem (A) and burozem soils (B) (25℃).

a) 根际盒上层土壤 Upper soil in plastic rhizobox; b) 根际盒中层土壤 Middle soil in plastic rhizobox; c) 根际盒下层土壤 Lower soil in plastic rhizobox. 1) 对照 Control; 2) 种植大豆 Planted soybean.

9 天时,甲胺磷在 2 种土壤中的残留水平明显低于对照处理,黑土低 $0.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、棕壤低 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 2a)。

根际盒中层土壤是根际效应最明显的层次。随着大豆根量的增加,甲胺磷的根际降解效应逐渐明显。尽管培养试验的第 2 天是大豆膨胀萌芽时期,从理论上讲,此时对照与种植大豆处理之间甲胺磷残留量比较接近,而根际盒中层土壤甲胺磷的残留量仍表现出一定的差异,在种植大豆的黑土和棕壤根际盒中层,甲胺磷残留量分别比其对照处理低 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (9.6%)和 $0.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (11.2%)。第 5 天时,根际盒中层黑土和棕壤甲胺磷残留量分别比对照处理低 24.3%和 14.3%;至第 9 天,种植大豆黑土根际盒中层甲胺磷残留量不足 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、棕壤不足 $0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别较对照低 81.6%和 76.0%(图 2b)。

根际盒下层是基本不受大豆根系影响的土壤,相当于非根际土,但在本试验中,甲胺磷在根际盒下层土壤中的降解仍表现出一定的类“根际效应”。由图 2c 可见,第 2 天和第 5 天,种植大豆的根际盒土壤中,下层甲胺磷残留量与对照处理相当,至第 9 天方显现出明显差距,种植大豆黑土和棕壤根际盒下层甲胺磷残留量分别比对照低 78.8%和 47.9%。在本试验末期(第 27 天),无大豆种植土壤根际盒下层仍有微量甲胺磷检出,而有大豆种植情况下,根际盒下层黑土和棕壤分别至第 14 天、第 20 天已检测不出甲胺磷。

在根际盒设计中,尽管大豆生长于上层土壤,但由于大豆播种较深,根系向下伸展的过程中距离尼龙网越来越近,培养中后期已在尼龙网处形成少量根垫。因此,与尼龙网紧密接触的中层土壤成为根际效应最为明显的层次。下层土壤虽然距离大豆根系较远,但甲胺磷在该层土壤中的降解仍被加速,可能是甲胺磷是水溶性农药,易于随每日补充的水分,沿根际盒中盒底部的两条细透水缝向根际盒下层淋溶,由于甲胺磷在对照中层土壤中的残留量高于同层种植大豆处理,因此淋溶进入对照下层土壤的农药量较多,造成种植大豆的下层土壤似有根际效应的假象。

3.2 甲胺磷的降解脱毒模式

一般情况下,农药在土壤中的降解可以用一级动力学方程来描述^[2]:

$$C = C_0 e^{-kt} \tag{1}$$

式中, C 为某时刻农药浓度, C_0 为初始浓度, k 为降

解速率常数, t 为时间。农药降解半衰期可由式 $t_{0.5} = 0.693/k$ 算得。在本试验中,甲胺磷在各土壤样品中的降解符合一级动力学方程,相关系数 r 达到了显著水平(表 1)。

表 1 一级动力学方程拟合表达式、显著性分析及甲胺磷半衰期
Table 1 Fitting representation, test of goodness of fit of first-order equation and half-life of methamidophos

根际盒 Rhizobox	土壤样品 Soil sample	表达式 Representation	r	半衰期 $t_{0.5}$ Half-life (d)
上层 Upper		$C = 10.46e^{-0.332t}$	0.996 ** (n=3) ¹⁾	2.1
		$C = 20.38e^{-0.569t}$	0.981 * (n=3)	1.2
		$C = 12.65e^{-0.307t}$	0.994 ** * (n=4)	2.3
中层 Middle		$C = 14.54e^{-0.376t}$	0.999 ** * (n=4)	1.8
		$C = 9.94e^{-0.313t}$	0.995 ** * (n=4)	2.2
		$C = 17.61e^{-0.566t}$	0.992 * (n=3)	1.2
		$C = 12.01e^{-0.296t}$	0.988 ** (n=4)	2.3
下层 Lower		$C = 10.68e^{-0.357t}$	0.988 ** (n=4)	1.9
		$C = 8.31e^{-0.273t}$	0.998 ** * (n=6)	2.5
		$C = 17.36e^{-0.51t}$	0.995 ** * (n=3)	1.4
		$C = 10.54e^{-0.257t}$	0.998 ** * (n=6)	2.7
		$C = 9.28e^{-0.264t}$	0.988 ** (n=4)	2.6

1) 可检测出的时间点数 The detectable time. 黑土对照 Phaozenr control; 黑土大豆 Phaozenr soybean; 棕壤对照 Burozenr control; 棕壤大豆 Burozenr soybean. * $P < 0.02$; ** $P < 0.01$; ** * $P < 0.001$.

由于甲胺磷降解较快,一些样品至第 4 次取样(第 14 天)已经无检出,因此各一级动力学方程的时间区段不一致。有些方程的 r 值为显著,但计算值与实测值误差较大, C_0 值发生较大的漂移。上中下层黑土-对照和上中下层棕壤-对照处理的计算 C_0 值与施加初始浓度 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 相去甚远,最为接近的处理是种植大豆的黑土上层土壤,计算 C_0 值为 $29.38\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 1)。产生 C_0 值漂移的方法学原理在于:一级动力学方程对数转换后,用最小二乘原理进行目标函数最小化计算时,采用无约束最小化,导致估算 C_0 值漂移的现象普遍存在。有时也与降解条件、降解机制的变化及试验误差有关,但不能因为存在较大的 C_0 值漂移就认定农药降解不符合一级动力学反应^[17]。

通过计算一级动力学方程中的降解常数 k 和半衰期 $t_{0.5}$ 可以发现甲胺磷在各土壤样品中降解存在一定的规律性。甲胺磷在黑土中的降解速率高于棕壤;种植大豆使甲胺磷的降解速率明显加快,尤其是对于黑土。在无大豆种植情况下(对照处理),甲胺磷在上中下层黑土和棕壤中降解半衰期的平均值分别为 2.3 d 和 2.4 d;在有大豆种植情况下,甲胺磷在上中下层黑土和棕壤中降解半衰期的平均值分别为 1.3 d 和 2.1 d。

有报道表明,甲胺磷在未灭菌的土壤中比在灭菌的土壤中降解快,在富含有机质的土壤中比在较贫瘠的土壤中降解快,证明微生物对于土壤中的甲

胺磷降解起重要作用^[1]。事实上,甲胺磷降解菌在自然界分布广泛,且类型多样。曲霉(*Aspergillus*)、青霉(*Penicillium*)、酵母(*Saccharomyces*)等真菌以及假单胞菌(*Pseudomonas*)、芽孢杆菌(*Bacillus*)等被发现可降解甲胺磷^[4]。从甲胺磷的酯键结构考虑,推测微生物降解甲胺磷主要为水解作用^[1,5,12]。本试验中,大豆根际对甲胺磷降解有明显促进效应,说明微生物因素对该降解过程扮演重要角色。此外,一些土壤组分可通过酯键吸附-催化模式水解有机磷农药。土壤存在着较多的氧化物(如 O_3 、 H_2O_2 以及有机质等),可在体系中产生较多的 $-OH$,使有机磷农药快速彻底的水解^[9]。甲胺磷在黑土中的消失速率较棕壤快,表明有机质的作用不可低估,也进一步佐证土壤水解机制可能是影响甲胺磷降解的重要因子之一。

4 结 论

在大豆根际环境中,甲胺磷的降解速率显著加快,并且在黑土中表现出更为明显的趋势。同时,甲胺磷在黑土中的降解快于棕壤,主要在于土壤有机质可能通过酯键吸附-催化水解机制促进甲胺磷降解脱毒。甲胺磷在土壤中的降解行为可以很好地用一级动力学方程来描述,相关系数 r 达到显著水平。从一级动力学方程式中计算甲胺磷土壤降解半衰期为 2 d 左右。

参考文献

- Cao Z-F(曹志方), Wang Y-S(王银善). 1996. Biodegradation of methamidophos by microbes. *Adv Environ Sci* (环境科学进展), 4(6): 32 ~ 35 (in Chinese)
- Cockerham L G, Shane B S. 1994. Basic Environmental Toxicology. Boca Raton: CRC Press.
- de Castro V L, Chiorato S H, Pinto N F. 2000. Relevance of developmental testing of exposure to methamidophos during gestation to its toxicology evaluation. *Toxicol Letters*, 118: 93 ~ 102
- Fang X-H(方晓航), Qiu R-L(仇荣亮). 2003. The degradation transformation of organophosphorus pesticides in soil environment. *Environ Sci Technol* (环境科学与技术), 26(2): 57 ~ 59 (in Chinese)
- Heydorn L N, Wong C Y, Srinivas R, et al. 2003. The isobaric ions $CH_3O-P=O \cdot^+$ and $CH_3O-P-NH_2^+$ and their neutral counterparts: A tandem mass spectrometry and CBS-QB3 computational study. *Int J Mass Spectrom*, 225: 11 ~ 23
- Hua X-M(华小梅), Shan Z-J(单正军). 1996. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China. *Adv Environ Sci* (环境科学进展), 4(2): 33 ~ 45 (in Chinese)
- Liang J-D(梁继东), Zhou Q-X(周启星). 2003. Single and binary combined toxicity of methamidophos, acetochlor and Cu on earthworm *Eisenia foelide*. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 14(4): 593 ~ 596 (in Chinese)
- McGrath S P, Shen Z G, Zhao F J. 1997. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant Soil*, 188: 153 ~ 159.
- Meng Z-Q(孟紫强). 2000. Environmental Toxicology. Beijing: China Environmental Science Press. (in Chinese)
- Reddy B R, Sethanathan N. 1983. Mineralization of parathion in the rice rhizosphere. *Appl Environ Microbiol*, 45: 826 ~ 829
- Shi L-L(石利利), Lin Y-S(林玉锁), Xu Y-G(徐亦钢), et al. 2001. Detection of pesticide residues in soil and crops in south of Jiangsu Province. *Agror Environ Proc* (农业环境保护), 20(3): 158 ~ 159 (in Chinese)
- Singh A K, White T, Spassova D, et al. 1998. Physicochemical, molecular orbital and electronic properties of acephate and methamidophos. *Comp Biochem Physiol*, 119C: 107 ~ 117
- Sun H W, Xu J, Yang S H, et al. 2004. Plant uptake of aldicarb from contaminated soil and its enhanced degradation in the rhizosphere. *Chemosphere*, 54: 569 ~ 574
- Wang M-E(王美娥), Zhou Q-X(周启星), Zhang L-H(张利华). 2003. Chemical behavior and ecological effects of pollutants acting on root-soil interface. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 14(11): 2067 ~ 2071 (in Chinese)
- Wang Z W, Shan X Q, Zhang S Z. 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere*, 46: 1163 ~ 1171
- Wu Y L, Chang P A, Li M, et al. 2003. Effect of tri-*o*-cresyl phosphate and methamidophos on 45Ca uptake by brain synaptosomes in hens. *Pest Biochem Physiol*, 77: 18 ~ 23
- Xiang F(向 锋). 1998. Discussion on some issues on parameter of first-order chemical kinetics reaction equation. *Rural Ecol Environ* (农村生态环境), 14(3): 20 ~ 25 (in Chinese)
- Yen J H, Lin K H, Wang Y S. 2000. Potential of the insecticides acephate and methamidophos to contaminate groundwater. *Ecotoxicol Environ Safety*, 45: 79 ~ 86
- Yu Y, Zhou Q X. 2003. Effects of methamidophos on sorption-desorption behavior of copper in soils. *Bull Environ Contam Toxicol*, 71: 979 ~ 987
- Yu Y L, Chen Y X, Luo Y M, et al. 2003. Rapid degradation of butachlor in wheat rhizosphere soil. *Chemosphere*, 50: 771 ~ 774
- Zhang H W, Zhang Q R, Zhou Q X, et al. 2003. Binary-joint effects of acetochlor, methamidophos, and copper on soil microbial population. *Bull Environ Contam Toxicol*, 71: 746 ~ 754
- Zhou Q-X(周启星), Huang G-H(黄国宏). 2001. Environmental Biogeochemistry and Global Environmental Changes. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- Zhou Q-X(周启星), Song Y-F(宋玉芳). 2001. Technological implications of phytoremediation and its application in environment protection. *J Safety Environ* (安全与环境学报), 1(3): 48 ~ 53 (in Chinese)
- Zhou Q-X(周启星), Song Y-F(宋玉芳). 2004. Remediation of Contaminated Soils: Principles and Methods. Beijing: Science Press. (in Chinese)

作者简介 于 颖,女,1975 年生,博士。主要从事污染物环境行为与生态毒理学研究,参编专著 1 部,发表论文 10 篇。E-mail: yuying @newmail. dlm. edu. cn 或 yuyuhelen @hotmail. com