

沈哲峰, 李勤奋, 邓晓, 等. 2009 香蕉秸秆堆肥对四种农药残留降解影响 [J]. 环境科学学报, 29(11): 2345-2351

Shen Z F, Li Q F, Deng X, et al. 2009. Degradation of four pesticides in banana straw compost [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(11): 2345-2351

香蕉秸秆堆肥对四种农药残留降解影响

沈哲峰^{1,2}, 李勤奋^{1*}, 邓晓¹, 侯宪文¹, 李光义¹

1 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所, 儋州 571737

2 海南大学环境与植物保护学院, 儋州 571737

收稿日期: 2009-03-21 修回日期: 2009-05-31 录用日期: 2009-09-03

摘要: 通过单因子梯度试验研究了香蕉秸秆堆肥过程关键因子—C/N、温度、含水率、pH 对香蕉栽培生产过程中经常施用的 4 种农药——百菌清、三唑酮、氯氰菊酯和溴氰菊酯残留降解的影响。结果显示, 香蕉秸秆堆肥对 4 种农药具有明显的降解作用, 在通风方式为机械翻堆条件下, 百菌清的最佳降解条件为: C/N=35:1, 温度为 40℃, 含水率为 60%, pH=9.7; 三唑酮的最佳降解条件为: C/N=35:1, 温度为 40℃, 含水率为 70%, pH=9.45; 氯氰菊酯的最佳降解条件为: C/N=25:1, 温度为 40℃, 含水率为 70%, pH=9.7; 溴氰菊酯的最佳降解条件: C/N=35:1, 温度为 50℃, 含水率为 70%, pH=9.7。根据上述单因素控制试验, 利用非线性动力学模型分析可得百菌清、三唑酮、氯氰菊酯和溴氰菊酯的最小降解半衰期分别为 28.8 min、4.32 h、16.8 h 和 12 h。

关键词: 香蕉秸秆; 堆肥; 农药; 降解

文章编号: 0253-2468(2009)11-2345-07 中图分类号: X705 文献标识码: A

Degradation of four pesticides in banana straw compost

SHEN Zhefeng^{1,2}, LI Qinfen^{1*}, DENG Xiao¹, HOU Xianwen¹, LI Guangyi¹

1 Institute of Environment and Plant Protection, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences Danzhou 571737

2 College of Environment and Plant Protection Hainan University Danzhou 571737

Received 21 March 2009 received in revised form 31 May 2009; accepted 3 September 2009

Abstract Chlorothalonil, triadimefon, cypermethrin and deltamethrin are widely used pesticides in fruit, vegetable and other crop production. In banana production, they are commonly applied for insect disease prevention. Therefore, the environmental behavior of these four pesticides and their residues need to be investigated for their roles in food production. In our research, the effects of C/N ratio, temperature, water content and pH, the key factors in banana straw composting, on the degradation of the four pesticides were studied with the aim to optimize degradation of the pesticide residues in the banana straw compost. The residues were detected with GC-ECD. The result indicated the compost greatly accelerated the degradation of the four pesticides. Under the artificial ventilation mode-turnover, the optimal degradation conditions of four pesticides were as follows: for chlorothalonil, C/N=35:1, 40°C, water content=60%, pH=9.7; for triadimefon, C/N=35:1, 40°C, water content=70%, pH=9.45; for cypermethrin, C/N=25:1, 40°C, water content=70%, pH=9.7; for deltamethrin, C/N=35:1, 50°C, moisture content=70%, pH=9.7. From the above individual tests and non-linear kinetic models, the minimum half-lives of chlorothalonil, triadimefon, cypermethrin and deltamethrin were 28.8 min, 4.32 h, 16.8 h, 12 h respectively.

Keywords banana straw; compost; pesticides; degradation

1 引言 (Introduction)

秸秆堆肥是农业固体废弃物进行资源化利用的重要途径。由于堆制后的秸秆常被用作生产绿色食品的基肥或作为设施蔬菜、瓜果的栽培基质, 秸秆中残留的农药及其它有害物质会直接关系到后续作物的质量。目前, 农药残留检测是许多发达国

家设置绿色贸易壁垒所采用的技术手段 (王圣慧等, 2006), 因此, 研究秸秆堆肥过程中农药的降解动态变化对保障作物生产原产地环境健康及食品安全具有重要的理论及现实意义。

百菌清、三唑酮、氯氰菊酯和溴氰菊酯是农作物栽培生产过程中经常施用的农药, 常被用于作物的病虫害防治, 成为农药日常检测的项目之一。百

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费 (No. 2008hzzslJ006)

Supported by the National Nonprofit Institute Research Grant of CATA-S-ITBB (No. 2008hzzslJ006)

作者简介: 沈哲峰 (1983-), 男, E-mail: zhefengshen@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: qinfenli@sina.com

Biography: SHEN Zhefeng (1983-), male, E-mail: zhefengshen@163.com; * Corresponding author, E-mail: qinfenli@sina.com

菌清和三唑酮是两种高效、广谱杀菌剂,百菌清对弱酸、弱碱及光热稳定,在植物表面易粘着,耐雨水冲刷;三唑酮具有较强的内吸性和双向传导功能,并具有预防、铲除、治疗和熏蒸作用,药效期较长。高效氯氰菊酯和溴氰菊酯属于拟除虫菊酯类杀虫剂,拟除虫菊酯是继有机氯、有机磷和氨基甲酸酯类之后具有生物活性优异、环境相容性较好的一大类杀虫剂(吕兆林等,2007)。

百菌清、三唑酮、氯氰菊酯和溴氰菊酯也是香蕉生产中常用的农药。我国新颁布的国家标准《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2005)中规定(张莹等,2005),香蕉中百菌清、氯氰菊酯、溴氰菊酯的最大残留量分别为 1、2、0.05 mg kg⁻¹。而欧盟对香蕉中农药残留最大残留量的规定更为严格(李玉萍,2006),百菌清、三唑酮、氯氰菊酯和溴氰菊酯 4 种农药的最大残留量分别为 0.2、0.2、0.05 和 0.05 mg kg⁻¹。香蕉茎秆是我国热带地区的一类大宗农作物废弃物,目前的主要利用途径是直接回田(杨礼富等,2000),其余大部分香蕉茎秆通过人工砍伐和挖掘后,搬运到田边和路旁堆放(杨华等,2006)。这些处置方法无疑对香蕉原产地的环境造成污染和破坏,尤其是一些内吸性且对光稳定、残效期长的农药的使用,其残留的农药会随着这些还田机制和堆放过程而渗入土壤,造成二次污染。秸秆堆肥是秸秆在微生物(主要为细菌)作用下发生分解,并同时发生生物稳定作用(向稳定的腐殖质方向转化)的过程。国外也有用堆肥过的香蕉叶来栽培蘑菇的相关研究(Bekwu *et al.*, 2005)。而利用堆肥过程中的生物稳定作用来降解残留于香蕉茎、秆上的农药,使堆肥后的腐殖质还田,从而达到资源的生态循环利用,对于这方面的研究报道甚少,因此,本文对百菌清、三唑酮、氯氰菊酯和溴氰菊酯在香蕉茎秆堆肥过程中的残留动态进行研究,旨在找出 4 种农药在香蕉茎秆堆肥过程中降解的最佳关键因子,为农产品原产地环境安全及绿色食品的安全生产提供保障途径。

2 试验材料及方法 (Materials and methods)

2.1 试验材料及仪器

将采收完的香蕉秸秆粉碎后进行堆肥处理,经凯氏定氮法测定其 C/N = 64.8:1。鸡粪购置于养鸡场,105℃条件下烘干后经凯氏定氮法测定其 C/N = 9.17:1。

百菌清标液、三唑酮标液、氯氰菊酯标液、溴氰菊酯标液均为 1 mL (100 mg L⁻¹),由农业部环境保护科研监测所提供;丙酮、乙腈、正己烷、氯化钠、活性碳均为分析纯;柱层析硅胶为试剂级;75% (质量分数)百菌清、15% (质量分数)三唑酮、4.5% (体积分数)氯氰菊酯乳油、25 g L⁻¹溴氰菊酯均购自海森农资公司。

旋转蒸发仪 RE-3000(上海亚荣生化仪器厂);匀浆机 DS-1(上海标本模型厂);抽滤机 CM-Q 33II(天津腾达过滤器件厂);层析柱;分液漏斗;电子天平;美国 Agilent 6890N GC(带 ECD 检测器);HP-5 毛细柱 (30 m × 320 μm × 0.25 μm)。检测器 (ECD) 温度 300℃;进样口温度 270℃;程序升温:90℃保持 1 min, 30℃ min⁻¹ 升至 170℃保持 1 min, 8℃ min⁻¹ 升至 230℃, 2℃ min⁻¹ 升至 250℃, 3℃ min⁻¹ 升至 275℃保持 8 min, 进样 1 μL;载气:高纯氮 (1.5 mL min⁻¹);进样方式:不分流进样, 0.5 min 采集;尾气吹流量:60 mL min⁻¹;定量方法:以峰面积外标法单点校正定量。在该色谱条件方法下 4 种农药的出峰时间如图 1 所示。

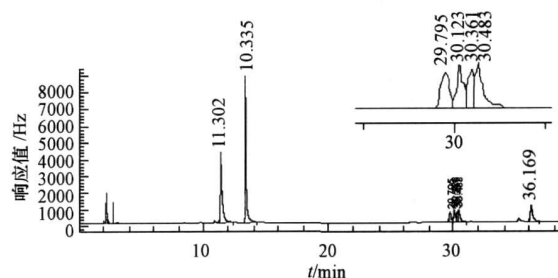


图 1 4 种农药混合标准样品溶液谱图 (1 百菌清: 11.302 min; 2 三唑酮: 13.335 min; 3 氯氰菊酯同分异构体: 29.795 min, 30.123 min, 30.361 min, 30.483 min; 4 溴氰菊酯: 36.169 min)

Fig 1 Standard sample spectra of Chlorothalnil, Triadimenol, Cypermethrin and Deltamethrin

2.2 试验设计

以香蕉采收后的秸秆作为香蕉幼苗发育的营养库,期间喷施的农药残留为参考,各农药在香蕉秸秆上的残留量在几十个单位 (mg kg⁻¹) 至几百个单位 (mg kg⁻¹) 之间,本研究以各农药低浓度推荐剂量(百菌清为 0.25 g L⁻¹,三唑酮为 0.25 g L⁻¹,氯氰菊酯为 0.125 g L⁻¹,溴氰菊酯为 0.125 g L⁻¹) 为残留基准,考察香蕉秸秆堆肥过程对上述 4 种农药降解的影响。

2.2.1 不同 C/N 比条件下 4 种农药的降解状况
用 C/N 较高的香蕉秆和 C/N 比较低的鸡粪混合调整, 设置 C/N 为 15:1、25:1、35:1、45:1、55:1、65:1 等 6 个梯度, 每个梯度设置 3 个重复. 同时, 每个处理均匀喷洒相同推荐浓度的农药 (百菌清为 0.25 g L^{-1} , 三唑酮为 0.25 g L^{-1} , 氯氰菊酯为 0.125 g L^{-1} , 溴氰菊酯为 0.125 g L^{-1} , 下同), 随机排列放置, 控制其他因子不变并保持稳定的条件下, 在堆肥池中进行堆肥, 每隔 1d 取样进行前处理.

2.2.2 不同温度条件下 4 种农药的降解状况
控制温度设置为 30、40、50、60 和 70°C 等 5 个梯度, 每个梯度设置 3 个重复, 用 C/N 较高的香蕉秆和 C/N 较低的鸡粪混合调整, 设置每个处理碳氮比为 35:1. 同时, 每个处理均匀喷洒相同推荐浓度的农药, 随机排列放置, 控制其他因子不变并保持稳定的条件下在堆肥池中进行堆肥, 每隔 1d 取样进行前处理.

2.2.3 不同含水率条件下 4 种农药的降解状况
将风干条件下的香蕉秆与鸡粪混合调整设置 C/N 为 35:1, 通过重新湿润后设置含水率为 20%、40%、60%、80% 4 个梯度, 每个梯度设置 3 个重复. 同时, 每个处理均匀喷洒相同推荐浓度农药, 随机排列放置, 控制其他因子不变并保持稳定的条件下, 在堆肥池中进行堆肥, 每隔 1d 取样进行前处理.

2.2.4 不同 pH 条件下各农药的降解状况
用 C/N 较高的香蕉秆和 C/N 较低的鸡粪混合调整, 设置碳氮比为 35:1, 用 0.1 mol L^{-1} 的盐酸调节 pH, 设置酸性 (pH = 4.13)、中性 (pH = 6.89)、碱性 (pH = 9.45) 3 个初始条件, 每个条件设置 3 个重复. 同时, 每个处理均匀喷洒相同推荐浓度农药, 随机排列放置, 控制其他因子不变并保持稳定的条件下在堆肥池中进行堆肥, 每隔 1d 取样进行前处理.

2.3 样品预处理

样品提取: 准确称取香蕉秸秆堆肥 5g 倒入高速组织捣碎机中, 加入 10mL 乙腈提取液, 高速匀浆后转入 50mL 具塞三角瓶中, 先后用 10mL 乙腈、5mL 乙腈分别对捣碎机进行洗涤两次, 每次的洗涤液并入匀浆好的样品中, 进行超声振荡提取 10min. 用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$, 直径为 50mm 有机系过滤膜进行真空泵抽滤. 并分别用 2mL 乙腈洗涤抽滤瓶 3 次, 收集滤液. 合并滤液于装有 0.5g 氯化钠的分液漏斗中, 剧烈震荡 3min, 在室温下静置 15min, 待氯化钠溶解使乙腈相和水相完全分层后, 将下层水相弃去.

样品净化: 将乙腈相转入梨形烧瓶中, 用旋转蒸发仪在 40°C 以下蒸发近干, 加入 2mL 正己烷, 将自装柱 (下层为 1g 无水硫酸钠, 中层为 2g 柱层层析硅胶, 上层为 0.2g 活性炭和 1g 无水硫酸钠) 用淋洗液条件化后 (用 5mL 体积分数为 10% 丙酮-正己烷混合液、5mL 正己烷按顺序淋洗, 当液面到达吸附层表面时, 立即将浓缩瓶中用正己烷溶解的样品溶液加到已条件化的自装柱上, 并用梨形烧瓶接洗脱液, 用 5mL (10%) 丙酮-正己烷混合溶剂洗脱两次, 合并滤液, 用旋转蒸发仪蒸发 (40°C) 近干, 定容至 5mL, 上机测定.

2.4 样品标线及回收率实验

将 1 mL ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的百菌清、 1 mL ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 三唑酮、 1 mL ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 氯氰菊酯、 1 mL ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溴氰菊酯 4 种标液混合, 然后将混合液稀释成 10.5 、 1.0 、 0.5 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准样品, 在 ECD 检测器下按相应色谱条件下 $1 \mu\text{L}$ 进样, 每个浓度分别进样 3 次, 以峰面积为纵坐标, 以质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 各曲线呈良好线性关系. 同时, 将混合标液分别加入到 5g 空白香蕉秸秆材料中, 每个浓度设置两个平行, 进行回收率实验.

表 1 各样品标线及回收率

Table 1 standard curve and recycle rate of each sample

农药类别	标准曲线	可决系数	平均回收率	平均变异系数
百菌清	$Y = 4241.385X - 761.194$	0.99915	93.679%	3.852%
三唑酮	$Y = 4386.693X - 141.998$	0.99980	102.629%	4.746%
氯氰菊酯	$Y = 296.007X + 35.668$	0.99985	102.753%	4.154%
溴氰菊酯	$Y = 1559.717X - 188.401$	0.99959	98.314%	7.030%

注: Y 为峰面积 (Hz s), X 为农药浓度 (mg L^{-1}).

2.5 数据处理

数据处理及关键因子不同梯度对各农药降解率的差异性影响分析采用 SAS 9.0 软件, 经 Duncan 新复全距测验法 (LSR) 检验 ($p = 0.05$) 进行差异显著与不显著判断.

3 试验结果 (Result)

3.1 不同 C/N 条件下 4 种农药的降解状况

在控制香蕉秸秆初始含水率为 70%, 香蕉秸秆初始 pH = 9.7, 温度为 40°C, 通风方式为翻堆条件下设置不同 C/N 比, 4 种农药的降解状况如图 2 所示.

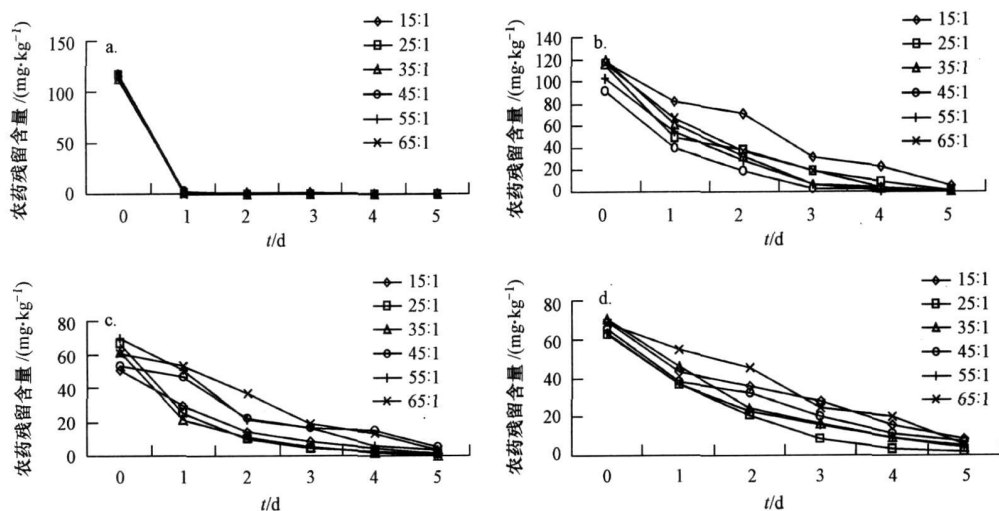


图 2 不同 C/N 条件下 4 种农药的降解状况 (a 百菌清, b 三唑酮, c 氯氰菊酯, d 溴氰菊酯)

Fig. 2 Degradation of the 4 pesticides at different C/N (a Chlorothalonil, b Triadimenol, c Cypermethrin, d Deltamethrin)

由图 2 可知, 经过每隔 1d 的取样分析, 在不同 C/N 条件下, 百菌清在 24h 之内降解率都达到 98% 以上, 不同 C/N 条件对香蕉秸秆堆肥过程中百菌清的降解无明显影响。而在堆肥降解初期, 三唑酮在不同 C/N 下的降解速率存在一定差别, 其降解速率从大到小依次为: 45:1、55:1、65:1、35:1、25:15:1, 三唑酮在 C/N 为 25:1~65:1 之间时, 不同 C/N 条件下的降解率在第 3d 均达到 80% 以上, 降解率和降解速率都较高; 在 C/N 为 45:1 时, 三唑酮在香蕉秸秆堆肥中达到最大降解效果。氯氰菊酯和溴氰菊酯

在降解初期的降解速率较快, 但随着残留农药含量的降低, 两种农药的降解速率也有所下降。降解初期, 不同 C/N 对两种拟除虫菊酯在香蕉秸秆堆肥中的降解速率有明显影响, 在 C/N 为 25:1、35:1、45:1、55:1 时, 两种农药的降解速率要快于 15:1 和 65:1。

3.2 不同温度条件下 4 种农药的降解状况

在控制初始含水率为 70%, 香蕉秸秆初始 pH = 9.7, 通风方式为翻堆, C/N 为 35:1 条件下, 设置不同温度梯度, 观察各农药降解状况 (图 3)。

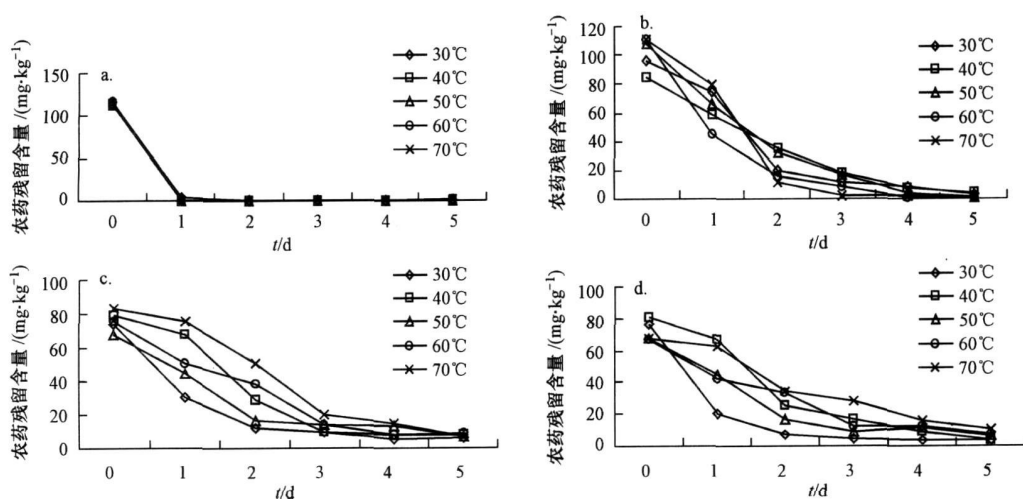


图 3 不同温度条件下 4 种农药的降解状况 (a 百菌清, b 三唑酮, c 氯氰菊酯, d 溴氰菊酯)

Fig. 3 Degradation of the 4 pesticides at different temperatures (a Chlorothalonil, b Triadimenol, c Cypermethrin, d Deltamethrin)

从图 3 可以看出, 各温度梯度对百菌清的降解无明显影响, 经过 1d 的堆肥降解, 各温度梯度下百菌清的降解率都超过 96%, 降解效果较好。三唑酮

在整个降解过程中在一定程度上受温度梯度变化影响, 在降解初期, 温度较高 (60°C、70°C) 条件下的三唑酮降解率要高于其他温度设置, 其降解率基本

随着温度的升高而升高, 70℃条件下降解效果达到最佳. 不同温度对两种拟除虫菊酯降解率影响有明显差异, 随着温度的升高, 氯氰菊酯和溴氰菊酯的降解率都随之降低. 30℃条件下具有最明显的降解率, 经过 1d 的堆肥降解, 两种拟除虫菊酯农药降解率都超过 50%. 这可能与堆肥过程中存在拟除虫菊酯农药降解菌有一定关系, 拟除虫菊酯降解菌属于嗜温菌, 30℃条件较适合嗜温菌的生长, 但随着温度的升高, 嗜温菌处于被抑制状况. 丁海涛等 (2003) 从活性污泥的富集培养物中分离得到在通气、pH = 7~8 温度为 30℃ 时能明显去除氰戊菊酯、

氯氰菊酯、溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药的菌株 qw5, 其降解率分别为 53.8%、41.2%、61.7%. 许育新等 (2005) 利用 GC-MS 研究了红球菌 (*Rhodococcus* sp.) CDT3 降解氯氰菊酯的最适条件, 发现碱性条件尤其是在 30℃、pH = 8.0 时的降解效率最高达 80%, 这与本文的研究结论较为一致.

3.3 不同含水率条件下 4 种农药的降解状况

在控制香蕉秸秆初始 pH = 9.7, 温度为 40℃, 通风方式为翻堆, C/N 为 35:1 条件下, 设置不同含水率梯度, 观察各农药的降解状况 (图 4).

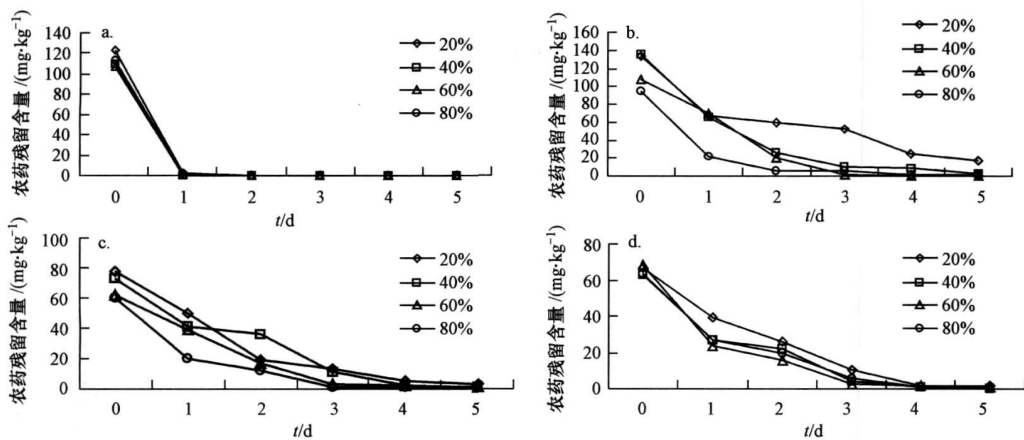


图 4 不同含水率条件下 4 种农药的降解状况 (a 百菌清, b. 三唑酮, c. 氯氰菊酯, d. 溴氰菊酯)

Fig. 4 Degradation of the 4 pesticides with different moisture content (a Chlothalonil, b Triadimenol, c Cypemethrin, d Deltamethrin)

从图 4 可以看出, 百菌清的降解状况受含水率的影响较小, 经过 1d 的堆肥降解, 各含水率条件下的降解率就已都达到 97% 以上. 随着含水率的升高, 三唑酮的降解速率和降解率都逐渐增大, 且含水率为 80% 时的降解速率远高于其他对比, 经过 1d 的堆肥降解, 80% 含水率条件下的降解率达到 77%. 不同含水率对香蕉秸秆堆肥中氯氰菊酯和溴氰菊酯的降解有一定的影响, 在含水率在 20% ~ 80% 时, 随着含水率的增加, 氯氰菊酯和溴氰菊酯的降解速率和降解率都随之增加. 对比不同含水率条件下两种拟除虫菊酯的降解状况, 发现在含水率为 60% 和 80% 时, 两种拟除虫菊酯降解效果最佳.

3.4 不同 pH 条件下 4 种农药的降解状况

在控制香蕉秸秆初始含水率为 70%, 温度 40℃, 通风方式为翻堆, C/N 比为 35:1 条件下, 用 0.1 mol L⁻¹ 的盐酸调节酸性 (pH = 3.92)、中性 (pH = 6.49) 和碱性 (pH = 9.45) 的初始条件下, 观察各农药的降解状况 (图 5).

由图 5 可知, 百菌清在中性条件下的降解效率最高, 经过 1d 的堆肥降解, 其降解率达 95% 以上, 而在碱性和酸性条件下分别为 85% 和 67%. 同时, 在酸性和碱性处理分析测定时发现, 随着处理中的 pH 逐渐趋于中性, 百菌清的降解率也逐渐提高, 这说明百菌清在中性条件下能达到最佳降解效果. 三唑酮的降解速率和降解率随着 pH 的升高也逐渐提高, 经过 1d 堆肥降解, 在 pH 为 9.45 条件下, 三唑酮降解率为 76.8%, 而在 pH 为 6.49 和 3.92 条件下, 降解率为 33.3% 和 6.1%. 随着酸性处理和碱性处理中的 pH 趋于中性, 酸性处理中的三唑酮降解速率有所提高, 而碱性处理中的三唑酮降解速率有所降低, 这说明在香蕉秸秆堆肥过程中, 三唑酮在碱性条件下能达到最佳降解效果. 氯氰菊酯和溴氰菊酯在酸性条件下较碱性和中性条件下分解慢, 随着 pH 的升高, 氯氰菊酯和溴氰菊酯的降解速率和降解率也逐渐增强. 经过 4d 的堆肥测定, 在初始 pH 为 3.92 和 9.45 的处理中, pH 变为 6.5 和 7.7. 此

时,酸性处理中两种拟除虫菊酯农药的降解速率也明显提高,这说明氯氰菊酯和溴氰菊酯在碱性堆肥

条件下能达到较好的降解效果.

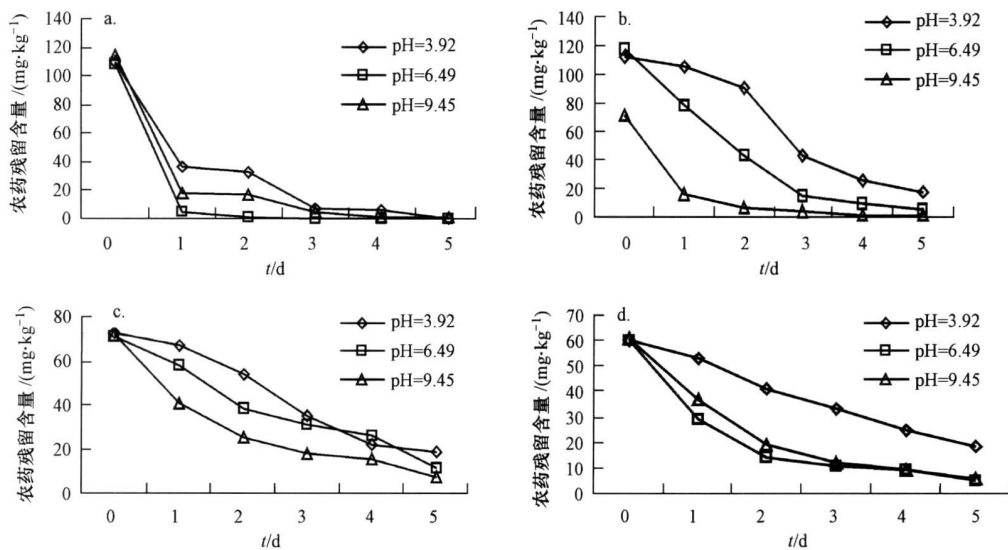


图 5 不同 pH 条件下 4 种农药的降解状况 (a 百菌清, b 三唑酮, c 氯氰菊酯, d 溴氰菊酯)

Fig 5 Degradation of the 4 pesticides at different pH (a Chlothabnil, b Tridimefon, c Cypemethrin, d Deltamethrin)

3.5 香蕉秸秆堆肥过程降解 4 种农药最佳条件的选择

通过引入非线性动力学模型 (刘爱国, 2002)

方程:

$$C(t) = \frac{C_0}{a + (1-a)e^{-rt}} \quad (1)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{r} \ln \frac{2-a}{1-a} \quad (2)$$

式中, r 为农药在一定初始浓度下降解速率的指标 ($r > 0$); a 为环境 (生物和非生物) 因素对农药降解快慢的影响因子 (微生物种类、数量及利用方式;

C/N ; 温度; 含水率; pH 等) ($a < 1$); $C(t)$ 为相应时间点农药的残留值 ($mg \cdot kg^{-1}$); C_0 为农药的初始残留值 ($mg \cdot kg^{-1}$); t 降解时间 (d).

利用大范围收敛迭代法对各农药在各因子梯度下不同时间段所测得的数据进行计算, 计算过程在计算机上进行, 求出各农药在相应条件下的参数 r 和 α , 同时求出各农药在相应条件下的降解半衰期, 筛选出各农药在相应条件下的最小降解半衰期, 各农药的最佳条件下降解动力学参数见表 2

表 2 最佳条件下各农药降解半衰期

Table 2 Half-life of pesticides under optimal conditions

农药类型	C/N	温度 /C	pH	含水率	通风方式	堆肥前残留值 /($mg \cdot kg^{-1}$)	5d后测定值 /($mg \cdot kg^{-1}$)	r	α	$T_{1/2}$ /d
百菌清	35:1	40	9.70	60%	机械翻堆	106.812	0.374	0.059	-851.395	0.02
三唑酮	35:1	40	9.45	70%	机械翻堆	70.766	1.2900	0.074	-71.622	0.18
氯氰菊酯	25:1	40	9.70	70%	机械翻堆	65.760	0.752	0.882	-0.181	0.70
溴氰菊酯	35:1	50	9.70	70%	机械翻堆	67.623	6.357	0.226	-7.352	0.50

4 讨论 (Discussion)

百菌清受 C/N 、温度及含水率条件影响较小, 各 C/N 、含水率及温度条件下都能达到较快、较好的降解效果. 在堆肥过程中, 就微生物的营养而言, C/N 比是一个非常重要的因素, 适宜的 C/N 可提高

微生物的活性, 在堆肥过程中可起到微生物营养培养基的作用, 便于微生物迅速大量繁殖, 从而提高有机物的降解率, 加快农药的分解, 而 C/N 过高或过低都会影响堆肥进程, 残留农药的降解效率降低, 降解时间变长.

温度是影响降解菌活性最显著的因子, 常作为

堆肥中微生物生化活动量的宏观指标。尽管人们掌握了温度对堆肥的影响作用机制和原理,但至今对堆肥温度研究进展不大,尤其在堆肥过程中的温度变化对残留农药降解作用影响有待进一步的探讨。

相关研究通过检测微生物吸收氧气的速率发现,随着含水率的升高,微生物吸收氧气的速率也上升,并在含水率为 80% ~ 90% 时达到最高,这说明随着含水率的升高微生物的活性也升高(曾光明等, 2006)。本研究中,香蕉秸秆堆肥降解 4 种农药的过程中,随着含水率的升高,各农药的降解速率都有一定程度的提高,这进一步说明 4 种农药的降解与香蕉秸秆堆肥过程中各微生物的活动密不可分。

由于各种农药的化学结构和化学性质的不同,因此,在各农药的降解过程中,最佳反应 pH 也有所不同。同时, pH 也是对堆肥中微生物活动限制的一个重要的因素,一般认为,在中性或是偏碱环境中,可使微生物有效地发挥作用,这与本实验结果所反应内容基本一致。

香蕉秸秆堆肥过程能充分降解农业废弃物中的农药残留,并使堆肥后的有机质还田,这是保证果蔬原产地环境的一条新途径,这为今后发展绿色农业,甚至是有机农业的方法提供新的思路。

5 结论 (Conclusions)

1) 香蕉秸秆堆肥过程对 4 种农药有明显降解作用,各不同水平试验因子对香蕉秸秆堆肥过程中三唑酮、氯氰菊酯、溴氰菊酯 3 种农药的降解作用表现出一定的差异,除百菌清的降解受各试验因子不同水平影响较小外,其它 3 种农药在香蕉秸秆堆肥过程中受 C/N、温度、含水率和 pH 的影响较大。

2) 百菌清在香蕉秸秆堆肥过程中的降解最佳条件是 C/N 为 35:1,温度为 40℃,含水率为 60%, pH 为 9.7,通风方式为机械翻堆,其降解半衰期为 28.8 min; 三唑酮在香蕉秸秆堆肥过程中的降解最佳条件为 C/N 是 35:1,温度为 40℃,含水率为 70%, pH 为 9.45,通风方式为机械翻堆,其降解半衰期为 4.32h; 氯氰菊酯在香蕉秸秆堆肥过程中的降解最佳条件是为 25:1,温度为 40℃,含水率为 70%, pH 为 9.7,通风方式为机械翻堆,其降解半衰期为 16.8h; 溴氰菊酯在香蕉秸秆堆肥过程中的降解最佳条件是 C/N 为 35:1,温度为 50℃,含水率为 70%, pH 为 9.7,通风方式为机械翻堆,其降解半衰期为 12h

责任作者简介:李勤奋(1974—),理学博士,女,副研究员,硕士生导师,主要从事农业环境污染监测与防治研究, E-mail qinfenl@sina.com.

参考文献 (References):

- Belovu M A, Bekwu K Y. 2005 Cultivation of mushroom (*Volvarella obovacea*) on banana leaves [J]. *Journal of Biotechnology*, 4 (12): 1401—1403
- 丁海涛,李顺鹏,沈标,等. 2003 拟除虫菊酯类农药残留降解菌的筛选及其生理特性研究 [J]. *土壤学报*, 40(1): 123—129
- Ding H T, Li S P, Shen B, *et al* 2003 Isolation of pyrethroids degrading strain and its physiological characteristics [J]. *Acta Pedologica Sinica* 40(1): 123—129 (in Chinese)
- 李玉萍,方佳,梁伟宏,等. 2006 国内外香蕉中农药残留限量标准的比较分析 [J]. *热带作物学报*, 27(4): 113—118
- Li Y P, Fang J, Liang W H, *et al* 2006 Comparison of domestic and overseas standards for pesticides residue limits in banana in China [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops* 27(4): 113—118 (in Chinese)
- 刘爱国,花日茂. 2002 农药降解的非线性动力学模型研究 [J]. *安徽农业大学学报*, 29(3): 311—315
- Liu A G, Hua R M. 2002 Study on the non-linear kinetic model for degradation of Pesticides [J]. *Journal of Anhui Agriculture University*, 29(3): 311—315 (in Chinese)
- 吕兆林,吴荣荣,王秀红,等. 2007. 百菌清及拟除虫菊酯类农药 GC-ECD 测定方法的改进 [J]. *食品工业科技*, 12: 185—186
- Liu Z L, Wu R R, Wang X H, *et al* 2007 A modified method of determining the residues of chlorothalonil and pyrethroids pesticides GC-ECD [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 12: 185—186 (in Chinese)
- 王圣慧,张琛,闫艳春. 2006 有机磷农药微生物降解研究进展 [J]. *生物技术*, 16(3): 95—97
- Wang S H, Zhang C, Yan Y C. 2006. Advances in microbial degradation of organophosphorous pesticides [J]. *Biotechnology*, 16 (3): 95—97 (in Chinese)
- 许育新,李晓慧,张明星,等. 2005. 红球菌 CDT3 降解氯氰菊酯的特性及途径 [J]. *中国环境科学*, 25(4): 399—402
- Xu Y X, Li X H, Zhang M X, *et al* 2005 Characters and pathway for degradation of cypermethrin by *Rhodococcus* sp. Strain CDT3 [J]. *China Environment Science*, 25(4): 399—402 (in Chinese)
- 杨华,许继宏. 2006. 香蕉副产品的净化处理与综合利用 [J]. *云南农业科技*, 4: 62—64
- Yang H, Xu J H. 2006 Purify deal and integrate use of banana byproduct [J]. *Yunnan Agricultural Science and Technology*, 4: 62—64 (in Chinese)
- 杨礼富,陆海燕. 2000. 香蕉茎叶资源的饲料化研究 [J]. *云南热作科技*, 23(4): 11—12
- Yang L F, Lu H Y. 2000 Study on conversion of banana stalk and leaf into feed stall [J]. *Journal of Tropical Crops Science & Technology*, 23(4): 11—12 (in Chinese)
- 曾光明,黄国和,袁兴中,等. 2006. 堆肥环境生物与控制 [M]. 北京: 科学出版社
- Zeng G M, Huang G H, Yuan X Z, *et al* 2006 *Biology and Control of Compost Environment* [M]. Beijing: Science Press (in Chinese)
- 张莹,王绪脚,赵丹宇,等. 2005. GB2763—2005 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社
- Zhang Y, Wang X Q, Zhao D Y, *et al* 2005 GB2763—2005. Maximum residue limits for pesticides in food [S]. Beijing: China Standard Press (in Chinese)