

• 研究论文 •

施用 7% 草甘膦水剂对土壤盐化和碱化的影响

秦治中¹, 姜 辉², 陶传江², 林荣华², 吴学民^{1*}

(1. 中国农业大学 理学院, 北京 100094; 2. 农业部农药检定所 生物技术研究测试中心, 北京 100026)

摘 要: 通过室内盆栽模拟实验, 研究了 5 种浓度的 7% 草甘膦水剂对土壤盐化和碱化的影响。结果表明, 施药后土壤盐度(用电导率表示)、钠碱化度(ESP)、钠吸附比(SAR)、总碱度及 pH 值都明显增大, 且随施药次数的增加, 上述各项盐化和碱化指标不断增大; 每次施药后, 土壤的各项盐化和碱化指标都随施药浓度的升高呈增大趋势。6 次施用 0.352 g/L 的 7% 草甘膦水剂后, 土壤的电导率由施药前的 1.010 增加为 2.460 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ESP 由 2.247% 增加为 7.983%, SAR 由 1.576 增加为 4.305, 总碱度由 1.443 mmol/L 增加为 4.485 mmol/L, pH 值由 6.92 变为 7.89。虽然土壤各项盐化和碱化指标的变化都还在非盐化和非碱化土范围内, 但有盐化和碱化的趋势。

关键词: 草甘膦水剂; 土壤盐化和碱化; 电导率; 钠碱化度; 钠吸附比

中图分类号: S482.4 S151.9

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)02-0167-05

Effect of 7% Glyphosate Aqueous Solution on Soil Salinization and Alkalization

QIN Zhizhong¹, JIANG Hui², TAO Chuan-jiang², LIN Rong-hua², WU Xue-min^{1*}

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094 China;

2. The Center for Agrochemicals Biological and Environmental Technology, Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, P. R. China, Beijing 100026 China)

Abstract Potted plant experiment was used in studying the effect of 7% glyphosate aqueous solution at five concentrations on soil salinization and alkalization. The results indicate that after glyphosate was applied, salinity (expressed by electrical conductivity), exchangeable sodium percentage (ESP), sodium adsorption ratio (SAR), alkalinity and pH of soil increased obviously. With the increasing of the times of glyphosate application, all indexes mentioned above increased. With the increasing of the concentration, all indexes increased after glyphosate was applied every time. After 7% glyphosate aqueous solution at the concentration of 0.352 g/L was applied six times, electrical conductivity of soil changes from 1.010 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 2.460 $\mu\text{S}/\text{cm}$; ESP of soil changes from 2.247% to 7.983%; SAR of soil changes from 1.576 to 4.305, alkalinity of soil changes from 1.443 mmol/L to 4.485 mmol/L; pH of soil changes from 6.92 to 7.89. Though the changes of all indexes are within the range of nonsaline and nonsodic soils, the soils affected by salt in glyphosate aqueous solution tend to saline-sodic soils.

Key words glyphosate aqueous solution; soil salinization and alkalization; electrical conductivity; exchangeable sodium percentage; sodium adsorption ratio

收稿日期: 2006-02-15 修回日期: 2006-04-11.

作者简介: 秦治中 (1981-), 女, 河北人, 硕士研究生. * 通讯作者: 吴学民 (1968-), 男, 重庆人, 博士, 副教授, 主要从事农药剂型加工方面的研究. 联系电话: 010-62732961 E-mail: wuxuemin@cau.edu.cn qinzhihong1981@163.com

随着农业生产的发展,农药的使用范围不断扩大,使用量不断增加。其中农田使用的农药绝大部分进入土壤中,被土壤胶体吸附,不断积累而造成污染,致使土壤生态系统功能下降。因此,农药对土壤环境的影响越来越引起人们的关注^[1]。

草甘膦是一种广谱、灭生性、内吸传导型除草剂,广泛用于果园、橡胶园、非耕地和免耕地中,是全世界使用量最大的除草剂品种之一,且每年的使用量还在不断增加。我国目前草甘膦原药(结晶粉)的年产量已达8万吨左右,制剂生产和使用量约在15万吨左右^[2]。作为国内外广泛使用的除草剂品种,草甘膦对土壤环境的影响备受关注。朱国念等^[3]研究表明,残留的草甘膦会很快被池塘沉积物吸收但消失很慢。邓晓等^[4]研究表明,草甘膦对土壤微生物种群、数量及其生长有一定的抑制作用。目前,国内使用的多数为低含量的草甘膦制剂,这些制剂在生产加工过程中混入了大量的盐类且未经脱盐工艺处理便进行销售、使用,从而成为土壤盐化和碱化的重大隐患。但至今尚未见施用草甘膦制剂后对土壤盐化和碱化影响的报道。

作者采用在国内登记过的、有效成分质量分数最低的7%草甘膦水剂进行了室内盆栽模拟实验,通过定期喷洒不同浓度的7%草甘膦水剂,对施药前后土壤各项盐化和碱化指标的变化趋势进行了研究分析,目的在于探讨多年施用低含量的草甘膦制剂后对土壤盐化和碱化的影响,尽早预防,以免对农业生产安全和土壤环境造成严重损害。

1 材料与方法

1.1 材料

有效成分质量分数为7%的草甘膦水剂(glyphosate 70 AS)由浙江杭州长河农化有限公司提供;95%草甘膦(glyphosate)原药由江苏镇江江南化工有限公司提供。供试土壤(壤土)采自北京双桥。盆栽植物:马唐 *Ditaria sanguinalis* (L.) Scop, 稗草 *Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv, 反枝苋 *Amaranthus retroflexus*。试剂均为分析纯。

1.2 仪器

Thermo Orion 420A 型酸度计;HANNA EC215 型电导仪;SIGMA 4-15 型离心机;Cole-Parmer 2655-00 型火焰分光光度计;PE2100 型原子吸收分光光度计。

1.3 施药及采样方法

采用直径26 cm、高22 cm的塑料花盆进行盆栽实验。实验分5组,分别喷洒0.022、0.044、0.088、0.176和0.352 g/L 5个浓度的7%草甘膦水剂,并以喷清水为空白对照,每个浓度设5个重复。每月施药一次,共施药6次,于每次施药后5 d采上部0~8 cm土层的土样供试,采用“S”型路线逐点取样。土样自然风干且过孔径1 mm的筛子。对过筛土样进行水分校正后,测定其作为土壤盐化和碱化影响指标的土壤电导率(EC)、钠碱化度(ESP)、钠吸附比(SAR)、总碱度及pH值的变化。

1.4 土壤样品测定

交换性钙、交换性钠:土样用pH 7.0 1 mol/L的醋酸铵溶液浸提后,以火焰分光光度法测定;交换性镁:土样用pH 7.0 1 mol/L的醋酸铵溶液浸提后,以原子吸收分光光度法测定;交换性阳离子:土样用pH 8.2 1 mol/L的醋酸钠溶液浸提后,以火焰分光光度法测定;钙离子、钠离子:先制备水土质量比为5:1的土壤提取液,再用火焰分光光度法测定;镁离子:先制备水土质量比为5:1的土壤提取液,再用原子吸收分光光度法测定;盐度采用电导法测定;pH值采用电位法测定;总碱度以酚酞和溴酚蓝作为双指示剂,用滴定法测定^[5,6]。

盐度以电导率(EC)表示,代表含盐土壤溶液的导电能力。

钠碱化度(ESP)表示土壤胶体吸附的交换性钠离子占阳离子交换量的百分率:

$$ESP(\%) = \frac{\text{可交换性钠离子的含量}}{\text{阳离子的交换量}} \times 100$$

钠吸附比(SAR)表示土壤溶液中钠离子浓度与钙、镁离子平均浓度(mm ol/L)平方根的比值,即

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Mg^{2+}] + [Ca^{2+}]}{2}}}$$

总碱度为土壤溶液中碳酸根离子及重碳酸根离子含量之和,即

$$\text{总碱度}(\text{mmol/L}) = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

2 结果与分析

结果列于图 1~图 5 数据为 3 次重复的平均值。其中, 系列 1 代表施药前, 系列 2~7 分别代表第 1 次~第 6 次施药后。

2.1 施药对土壤盐度的影响

实验结果 (见图 1) 表明, 第一次施药后, 土壤溶液的电导率明显升高, 5 个浓度处理分别由施药前的 1 010 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 上升为 1 783、1 823、1 840、1 869 和 2 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。随后的 5 次施药后, 电导率变化虽没有第一次明显, 但整体仍呈上升趋势, 并且每次施药后, 土壤的电导率均随药剂浓度的升高而增大。可见, 随着施药次数和施药浓度的增大, 土壤的含盐量不断增加。

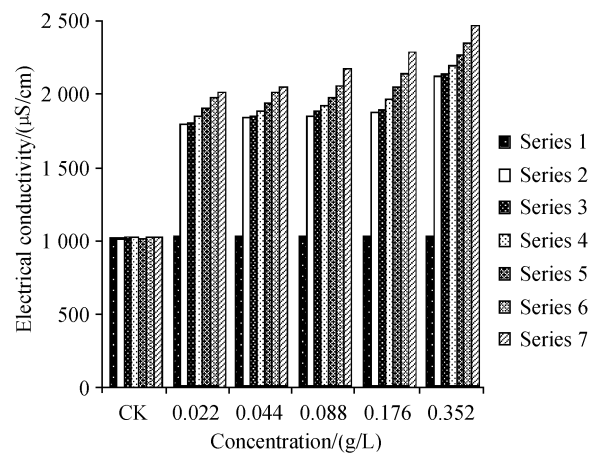


Fig 1 Changes of electrical conductivity of soil after glyphosate applied

2.2 施药对土壤钠碱化度 (ESP) 的影响

结果 (见图 2) 表明, 施用草甘膦后, 土壤 ESP 值随着施药次数的增加而升高。第一次施药后, 5 个浓度处理土壤的 ESP 值分别由施药前的 2.247%, 增加为 2.668%、3.178%、3.784%、4.204% 和 4.528%。随后的 5 次施药后, 土壤 ESP 值变化趋势与第一次相近, 且每次施药后, ESP 值均随施药浓度的增大而升高。可见, 施用 7% 草甘膦水剂后土壤中交换性钠离子的相对含量升高了。

2.3 施药对土壤钠吸附比 (SAR) 的影响

结果 (见图 3) 表明, 施药后土壤的 SAR 值明显升高。第一次施药后, 5 个浓度处理土壤的 SAR 值分别由施药前的 1.576 增加为 2.031、2.202、

2.451、2.582 和 2.992。随后 5 次施药后, 土壤的 SAR 值变化趋势与第一次相近, 且每次施药后, 随着施药浓度的升高, SAR 值都变大。可见, 施用 7% 草甘膦水剂会导致土壤溶液中钠离子相对含量的增加。

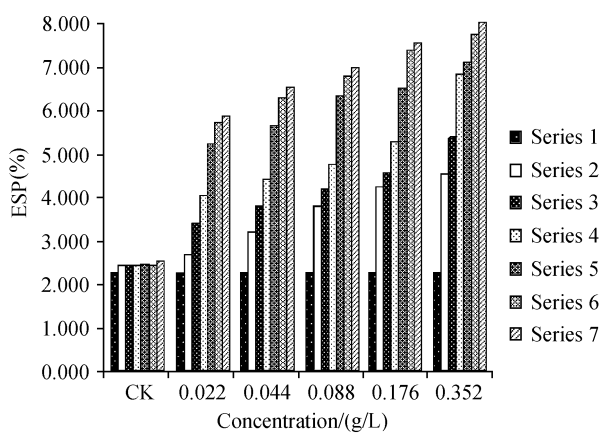


Fig 2 Changes of ESP of soil after glyphosate applied

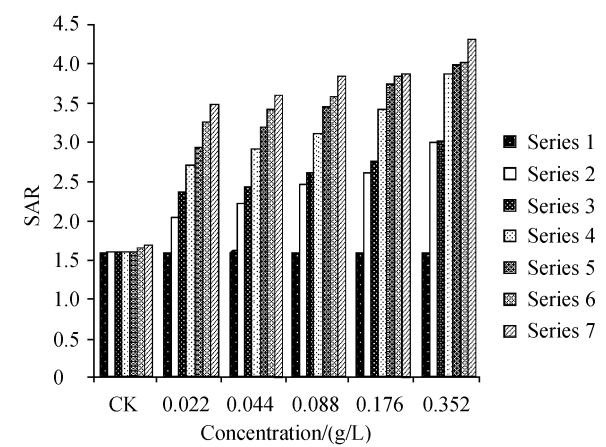


Fig 3 Changes of SAR of soil after glyphosate applied

2.4 施药对土壤总碱度的影响

结果 (见图 4) 表明, 施药后土壤的总碱度都明显增大。第一次施药后, 5 个浓度处理土壤溶液的总碱度分别由施药前的 1.443 mmol/L 增加为 2.215、2.262、2.527、2.608 和 2.666 mmol/L。随后 5 次施药后, 土壤溶液中总碱度的变化趋势与第一次相近, 且每次施药后, 土壤总碱度都随施药浓度升高而增大。可见, 随着施药次数和施药浓度的增加, 土壤中碳酸盐及重碳酸盐的含量不断升高。

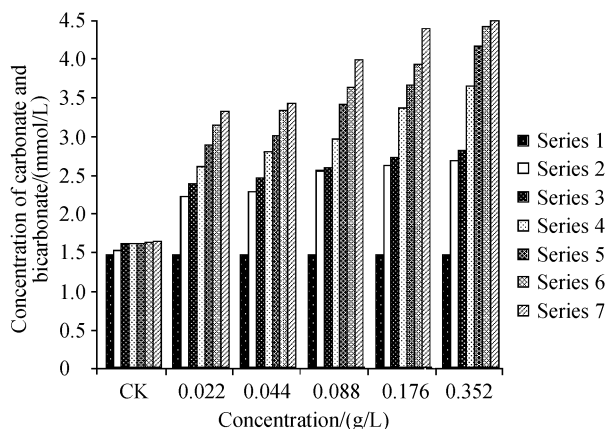


Fig 4 Changes of alkalinity of soil after glyphosate applied

2.5 施药对土壤 pH 值的影响

结果 (见图 5) 表明, 第一次施药后, 土壤的 pH 值有较明显的升高, 5 个浓度处理分别由施药前的 6.92 升高到 7.19、7.22、7.26、7.28 和 7.29。随后的 5 次施药后, pH 值的变化虽不是很明显, 但总体呈上升趋势, 且每次施药后, 土壤 pH 值均随施药浓度的升高而升高。可见, 随着施药次数和施药浓度的升高, 土壤不断向碱性转化。

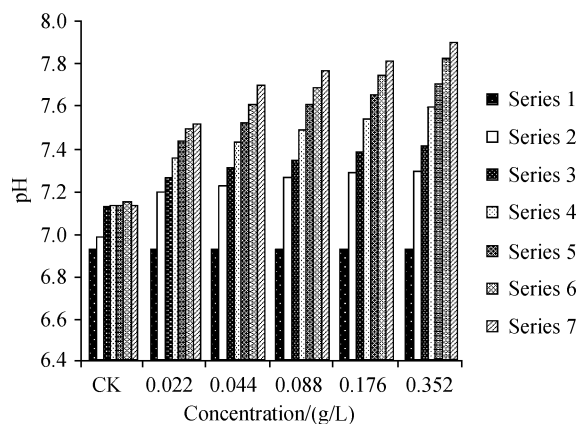


Fig 5 Changes of pH of soil after glyphosate applied

2.6 对比实验

采用纯度较高的 95% 草甘膦原药, 用去离子水直接配制成质量分数为 7% 的草甘膦水剂, 与市售的 7% 草甘膦水剂成品进行对比, 测定用原药配制的水剂与成品水剂的电导率及钠离子含量。在稀释 8 倍的不同浓度条件下, 所配制水剂的电导率为 3.9 mS/cm, 而市售水剂产品的电导率为 26.2 mS/cm; 在稀释 100 倍的不同浓度下, 所配制

水剂中钠离子浓度为 2450 mg/L, 而水剂成品的钠离子浓度为 2890 mg/L。可见, 成品水剂的含盐量和钠离子含量远远高于用原药配制的水剂, 表明市售 7% 草甘膦水剂产品中含有大量的杂质盐, 且杂质盐中钠盐含量较高。

3 讨论

施用市售 7% 草甘膦水剂后, 土壤的电导率、钠碱化度、钠吸附比、总碱度、pH 值都有明显升高的趋势。

由于低含量草甘膦制剂中含有大量的可溶性杂质盐, 施用到土壤后, 造成了土壤盐分的不断积累。因此, 施药后土壤的电导率明显升高。

低含量草甘膦制剂中含有的可溶性杂质盐中, 钠盐含量很高, 施药后, 碱性的钠盐被直接带入土壤, 使土壤积累碳酸钠和重碳酸钠, 土壤可溶性盐类离子组成发生改变^[7]。所以, 施药后土壤的钠吸附比呈上升趋势。

随着碳酸钠和重碳酸钠在土壤中的不断积累, 导致出现显著数量的交换性钠, 致使土壤胶体吸附大量的钠而具有高的碱化度, 土壤 pH 值升高^[8]。所以, 施药后土壤的钠碱化度、总碱度、pH 值都呈不同程度升高的趋势。

虽然本实验中施用 7% 草甘膦水剂后, 土壤各项盐化和碱化指标的变化都还在非盐化和非碱化土范围内 (电导率 < 4 mS/cm, SAR < 13, ESP < 15%)^[9], 但随着施药次数和施药浓度的增加, 土壤的各项盐化和碱化指标都不断增大, 有盐化和碱化的趋势。作者同时还进行了有效成分质量分数为 10% 的草甘膦水剂 (由上海泰禾有限公司提供) 和 30% 的草甘膦可溶性粉剂 (由江苏南通飞天化学实业有限公司提供) 对土壤盐化和碱化指标影响的实验, 结果表明, 施用这两种草甘膦制剂后, 土壤各项盐化和碱化指标也都呈上升趋势, 其变化虽然都还在非盐化和非碱化土范围内, 但有盐化和碱化的趋势。这 3 个农药公司是国内草甘膦制剂的主要生产厂家, 产品销往全国各地。而田间施用低含量的草甘膦制剂后, 土壤有向盐化和碱化变化的趋势, 随着施用年限的增加, 土壤的盐化和碱化程度会逐渐增加。一旦土壤出现盐化和碱化, 将会使土壤的理化性质发生改变^[10], 导致土壤肥力下降, 影响作物的正常生长, 降低产量^[11]。并且, 土壤盐化和碱化一旦形成将难以控

制和治理。因此, 低含量草甘膦制剂在生产过程中应进行脱盐工艺处理, 严格控制制剂中杂质钠盐的含量。在农药管理环节应增加对草甘膦制剂产品中杂质盐的限制指标, 或者要求使用有效成分质量分数较高的原药来加工制剂, 以减少对土壤环境的影响。对于已经施用低含量草甘膦制剂多年的土壤, 应进行盐化和碱化指标的检测, 尽早预防和控制, 以免对农业生产和环境安全造成难以挽回的损失。

参考文献:

- [1] XU X iao-x in(徐晓辛), LUO J in-shui(罗金水). 土壤农药残留对生态环境的影响及其修复 [J]. Fujian Science and Technology of Tropical Crops(福建热作科技), 2004, 29(1): 35-38
- [2] SU Shao-quan(苏少泉). 草甘膦述评 [J]. Chin J Pestic(农药), 2005, 44 (4): 145-149
- [3] ZHU G uo-n ian(朱国念), LOU Zheng-yun(楼正云), SUN J in-he(孙锦荷). 草甘膦对水生生物的毒性效应及环境安全性研究 [J]. J Zhejiang Univ(浙江大学学报), 2000, 26(3): 309-312
- [4] DENG X iao(邓晓), LI Y a-q i(李雅琪). 草甘膦对土壤微生物影响的研究 [J]. Chin J Pestic(农药), 2005, 44(2): 59-62
- [5] Nanjing Agricultural University(南京农业大学). Agricultural and Chemical Analysis of Soil(土壤农化分析) [M]. Beijing (北京): Agriculture Press(农业出版社), 1986
- [6] Nanjing Institute of Soil Science(南京土壤研究所). Physical and Chemical Analysis of Soil(土壤理化分析) [M]. Shanghai (上海): Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1978.
- [7] XIE Cheng-tao(谢乘陶). Principle of Soil Improvement and Resistance of Crop(盐渍土改良原理与作物抗性) [M]. Beijing(北京): China Agriculture Press(中国农业出版社), 1993
- [8] YU Ren-pe i(余人培), YANG Dao-ping(杨道平). Alkalization and Prevention of Soil(土壤碱化及其防治) [M]. Beijing(北京): Agriculture Press(农业出版社), 1984.
- [9] Eynard A, Lal R, W iebe K D. Salt-affected soils [A]. Encyclopedia of Soil Science [DB /OL]. www. dekker com. New York: Marcel Dekker Inc, 2003 1-4.
- [10] LIN De-x i(林德喜), HONG Chang-fu(洪长福). 杉木幼林地喷施草甘膦后土壤的变化 [J]. Soils(土壤), 1998, (2): 100-105.
- [11] Rengasany P. Sodic soils: processes, characteristics and classification of [A]. Encyclopedia of Soil Science [DB /OL]. www. dekker com. New York: Marcel Dekker Inc, 2002 1221-1223.

(Ed. TANG J)