

不同含水率条件下土壤中赤霉酸自然衰减规律研究

李京芳, 胡晓蕾, 陈亮

Study on the natural attenuation mechanism of gibberellic acid in soil under different water content conditions

LI Jingfang, HU Xiaolei, and CHEN Liang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202310046>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

频域反射分析法测定土壤含水率标定试验研究

An experimental study of calibration of soil moisture content by using the frequency domain reflectometry

董翰川, 庞丽丽, 史云 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 55-55

典型黄土滑坡滑带土不同含水率下蠕变特性试验研究

An experimental study of the creep characteristics of loess landslide sliding zone soil with different water content

王新刚, 刘凯, 王友林, 张培栋, 石卫, 罗力 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 137-143

基于动态残余强度的不同含水率条件下滑坡稳定性研究

Research on landslide stability under different water content conditions based on the dynamic residual strength

魏占玺, 谢东武, 毋远召, 马文礼, 李元, 李万花 水文地质工程地质. 2022, 49(2): 126-136

渠坡非饱和膨胀土含水率与强度关系试验研究

An experimental study of the relationship between water content and strength of unsaturated expansive soil on canal slope

李斌, 郝继锋, 鞠远江, 宋博, 章博, 罗小斌, 王泽智, 吕宁 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 129-136

渗流作用下黄土含水率变化特征及对隧道工程的影响

Characteristics of moisture content variation of loess under seepage and its influence on tunnel engineering

张晓宇, 毕焕军, 曹峰, 夏万云 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 41-47

原状黄土土水特征滞后性研究

A study of hysteresis of soil and water characteristics of intact loess

康海伟, 李萍, 侯晓坤, 李同录, 夏增选, 张辉 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 76-83



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202310046

李京芳, 胡晓蕾, 陈亮. 不同含水率条件下土壤中赤霉酸自然衰减规律研究 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(2): 50-57.
LI Jingfang, HU Xiaolei, CHEN Liang. Study on the natural attenuation mechanism of gibberellic acid in soil under different water content conditions[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(2): 50-57.

不同含水率条件下土壤中赤霉酸自然衰减规律研究

李京芳^{1,2}, 胡晓蕾^{1,2,3}, 陈亮^{1,2}

(1. 天津大学水利工程智能建设与运维全国重点实验室, 天津 300350; 2. 天津大学建筑工程学院, 天津 300350; 3. 雪城大学土木与环境工程系, 纽约 锡拉丘兹 13244)

摘要: 作为一种施用范围广、用量大的微毒农药, 赤霉酸(GA₃)的高溶解度会造成其在土壤中的弱吸附和强迁移并伴随强烈的自然衰减, 且受到间歇性灌溉过程中变化土壤含水率的影响, 因此有必要系统研究不同含水率条件下土壤中 GA₃ 的自然衰减规律。通过设置 10%、20%、30% 的 3 种土壤含水率, 研究了不同土壤含水率条件下 GA₃ 的自然衰减规律, 分析了土壤微生物对 GA₃ 自然衰减过程的影响, 定性识别了 GA₃ 自然衰减产物。结果表明: (1) 实验结束 (34 d) 时初始含水率为 10%、20% 和 30% 的灭菌组和未灭菌组土壤中 GA₃ 的自然衰减率分别为 87.77%、89.70%、90.70% 和 87.70%、94.47%、95.87%, 其自然衰减半衰期分别为 12.38, 12.16, 12.60 d 和 8.56, 6.80, 7.07 d; (2) 含水率对灭菌组土壤 GA₃ 的自然衰减速率无显著影响, 未灭菌组在不同土壤含水率条件下 GA₃ 自然衰减速率有差异 (20% 土壤含水率最大); (3) 在水解作用的基础上, 土壤微生物降解进一步促进了 GA₃ 的自然衰减, 且生物降解贡献率为 39.62%±7.58%; (4) GA₃ 主要自然衰减产物为异构赤霉酸与赤霉烯酸 (其中异构赤霉酸占比更大), 未来需要进一步关注 GA₃ 自然衰减产物在环境中的生物毒性与环境风险。上述研究结果有助于进一步深入理解农业生产过程土壤中 GA₃ 的环境行为, 并为其环境毒性及潜在风险评估与管控提供数据支撑。

关键词: 赤霉酸; 土壤; 自然衰减; 水解作用; 生物降解; 含水率

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)02-0050-08

Study on the natural attenuation mechanism of gibberellic acid in soil under different water content conditions

LI Jingfang^{1,2}, HU Xiaolei^{1,2,3}, CHEN Liang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Intelligent Construction and Operation, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 3. Department of Civil and Environmental Engineering, Syracuse University, Syracuse, New York 13244, USA)

Abstract: As a micro-toxic pesticide with a wide application range and large dosage, the high solubility of gibberellic acid (GA₃) causes its weak adsorption and strong migration in soil, accompanied by strong natural attenuation, and it is also affected by changing soil water content during intermittent irrigation. Therefore, it is necessary to systematically study the natural attenuation mechanism of GA₃ in soil under different water content conditions. In this study, the natural attenuation mechanism of GA₃ under different soil water content conditions

收稿日期: 2023-11-14; 修订日期: 2023-12-27

投稿网址: www.swdzcgdz.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41772245; 42277046)

第一作者: 李京芳 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水资源、水环境保护与修复。E-mail: lijingfang0121@163.com

通讯作者: 陈亮 (1985—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为渗流过程水量水质变化及污染物治理新技术。E-mail: liangchen@tju.edu.cn

was investigated by setting three soil water contents of 10%, 20% and 30%, the influence of soil microorganisms on the natural attenuation process of GA₃ was analyzed, and the natural attenuation products were qualitatively identified. The results show: (1) at the end of the experiment (34 d), the natural attenuation rates of GA₃ in the soil of the sterilized group and the unsterilized group with initial water content of 10%, 20% and 30% were 87.77%, 89.70%, 90.70% and 87.70%, 94.47%, 95.87%, respectively, and the natural attenuation half-lives were 12.38 d, 12.16 d, 12.60 d and 8.56 d, 6.80 d, 7.07 d, respectively. (2) Soil water content had no significant effect on the natural attenuation rate of GA₃ in the soil of the sterilized group, while the natural attenuation rate of GA₃ in the unsterilized group was different under different soil water content (the largest in the 20% soil water content). (3) On the basis of hydrolysis, biodegradation further promoted the natural degradation of GA₃, with a biodegradation contribution rate of 39.62%±7.58%. (4) The main natural attenuation products of GA₃ were isomerized gibberellic acid (Iso-GA₃) and gibberellenic acid (GEA) (of which Iso-GA₃ accounted for a larger proportion). The more attention should be paid to the biotoxicity and environmental risks of the natural attenuation products of GA₃ in the environment in the future. This study can help to understand the environmental behavior of GA₃ in agricultural soils and provide data support for the assessment and control of its environmental toxicity and potential risk.

Keywords: gibberellic acid; soil; natural attenuation; hydrolysis; biodegradation; water content

赤霉酸(gibberellic acid, GA₃)是一种具有较高水溶性和较强亲水性的新型微毒农药^[1],能够促进植物生长、提高果实产量和优化作物品质^[2],被广泛用于打破种子休眠^[3]、减弱重金属对植物胁迫影响^[4]以及提高发芽率、株高、干重等蔬菜、作物和水果的增产技术中^[5-9],是世界上产量最大且使用最广泛的植物生长调节剂之一^[10]。目前,我国是世界上使用 GA₃ 较多的国家之一,2010—2016 年间植物生长调节剂平均使用量为 6.5×10⁸ kg/a,其中 GA₃ 的年生产量超过 4 000 t^[11]。

随着 GA₃ 的广泛使用,GA₃ 不合理施用现象日益突出,并导致其在水果、蔬菜和作物中的残留水平较高^[12],进而对食品及环境安全造成潜在风险。例如,GA₃ 在葡萄中检出率为 2.6%,残留最高值达 0.24 mg/kg^[13],超过日本对葡萄等多种瓜果中 GA₃ 最高残留限量值(maximum residue limit, MRL)0.2 mg/kg^[14];同时,在黄瓜和茄子中,GA₃ 检出浓度分别高达 0.15, 0.19 mg/kg^[15]。史玉琴等^[16]在对市场上豆芽等果蔬中 GA₃ 残留量的检测研究发现,25 种果蔬中绝大多数 GA₃ 残留量超过了国外有关标准,其中黄豆芽中残留量甚至超过了北京市地方标准的 6 倍以上。此外,我国对 GA₃ 的使用管理相对松懈,目前只有北京市出台了地方标准规定豆芽中 GA₃ 最高残留限量为 0.5 mg/kg^[17]。同时,在农业生产中仅有少部分施用的 GA₃ 会残留在作物表面(约 30%),其余大部分会最终散落到地表并伴随入渗过程进入土壤,并在包气带中发生水解(约 0~20%)、

光解(约 0~10%)、吸附-解吸^[18](约 0~90%)和微生物降解(约 10%~100%)等过程^[19]。而且,在此过程中未完全自然衰减的 GA₃ 会进入到土壤和地下水中,进而威胁土壤和地下水以及食品安全和人体健康^[20-24]。

在入渗过程中,基于相关研究发现,GA₃ 的高溶解度(logK_{ow}=0.24, 25 °C、101 kPa 条件下溶解度为 5 000 mg/L)会造成其在土壤中的弱吸附和强迁移,并伴随着强烈的自然衰减过程(主要是水解作用和生物降解)^[19]。王玉林等^[25]研究发现,GA₃ 在海水和纯水中水解过程的半衰期分别为 6.4, 15.7 d;而除了在 pH 值为 3.3 条件下 GA₃ 水解过程的半衰期为 24.6 d,在 pH 值为 2~8 之间的其余 pH 值条件下,GA₃ 水解过程的半衰期均位于 16.1~20.0 d 的范围内,属于易降解农药^[26]。同时,Ustun^[27]对比分析了芬顿法和紫外光芬顿法降解水溶液中 GA₃ 的效率,发现 2 种体系下 GA₃ 降解过程符合准一级动力学模型,在芬顿反应体系中增加紫外光照射后,30 min 内 GA₃ 降解率由原来的 60% 增加到 100%。Anderson 等^[28]研究表明 29 μmol/L 的 GA₃ 施用于潮湿的好氧壤土细沙中后,几乎在 5 d 内可被微生物完全降解。目前,少量相关研究发现的可降解 GA₃ 的微生物主要包括黑曲霉菌和蒙氏肠球菌,对 GA₃ 的最优降解率分别达到 56.9% 和 73.19%^[29-31]。

但是,在农业生产过程中,间歇性灌溉会导致土壤中常出现干湿交替的现象,进而导致土壤含水率会不断发生变化,并可能会影响土壤和地下水中以水解

作用为主的 GA₃ 自然衰减过程。王震坤等^[32]在不同时间测定临西县灌溉试验 8 站后阎点处土壤不同深度(0~100 cm)含水率,发现不同时间、不同深度土壤平均含水率变化范围为 [11.06%, 22.27%]。另外,作物生长也会引起土壤含水率时空分布差异,1992—2017 年小麦生育期内土壤含水率最低值出现在 2010 年生长季土壤埋深 10 cm 处(0.238 cm³/cm³),最高值出现在 2011 年生长季土壤埋深 50 cm 处(0.381 cm³/cm³)^[33]。同时,相关研究报道了饱和含水率条件下灭菌和未灭菌组中 3 种代表性农业土壤中 GA₃ 的自然衰减过程,发现内蒙土壤中 GA₃ 于 17 d 内在灭菌组与未灭菌组中均完全衰减;天津土壤中 GA₃ 于 21 d 内在灭菌组中降解 94%,在未灭菌组中降解 93%;云南土壤中 GA₃ 于 25 d 内在未灭菌组中降解 96%,于 45 d 内在灭菌组中降解 89%。而且,以天津土壤作为基质,在土壤中添加驯化的 GA₃ 降解菌群后,9 d 内 GA₃ 于未灭菌组中降解 73%,于灭菌组中降解 82%,对比相应未接种组中约 40% 的降解率,降解效率提升约 1 倍^[34]。

但是,目前尚未有相关报道系统研究不同土壤含水率对 GA₃ 自然衰减过程的影响。因此,本研究通过设置 10%、20%、30% 的 3 种土壤含水率,研究了不同土壤含水率条件下 GA₃ 的自然衰减规律,分析了土壤微生物对 GA₃ 自然衰减过程的影响,定性识别了 GA₃ 自然衰减产物,以进一步深入理解农业生产过程中土壤和地下水中 GA₃ 的环境行为,并为其环境毒性及潜在风险评估与管控提供理论支撑。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

GA₃(纯度 99%)购自 Acros Organics 公司(美国),实验过程中称取 0.10 g 溶于 1 000 mL 去离子水中,配置成浓度为 100 mg/L 的 GA₃ 溶液;H₃PO₄(纯度 99%)购自上海迈瑞尔化学技术有限公司(中国);NaH₂PO₄(纯度 99%)购自北京百灵威科技有限公司(中国);色谱纯乙腈购自天津一方科技有限公司(中国);如未有特殊说明,所有试剂均是分析纯及以上。

实验所用土壤为天津市蓟县土。土壤除去植株根系、石块等杂质,自然风干后均匀研磨,过 2 mm 筛备用,土壤基本理化性质见表 1。

1.2 实验方案

1.2.1 土壤饱和含水率的测定

称取 300 g 土壤于烧杯中,缓慢均匀倒入去离子水,同时不断搅拌,直至土壤表面开始积水,表明土壤

表 1 蓟县土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils in Jixian County

指标	含量	指标	含量
pH 值	7.9	PO ₄ ³⁻ /(mg·kg ⁻¹)	7.2
有机碳(干基)/%	1.2	粒径 1.0~2.0 mm 占比/%	29.9
N(干基)/(mg·kg ⁻¹)	1 213.7	粒径 0.5~<1.0 mm 占比/%	20.3
P(干基)/(mg·kg ⁻¹)	1 652.2	粒径 0.25~<0.5 mm 占比/%	17.4
K(干基)/(mg·kg ⁻¹)	18 524.3	粒径 0.1~<0.25 mm 占比/%	11.4
Ca(干基)/(mg·kg ⁻¹)	5 223.7	粒径 0.075~<0.1 mm 占比/%	5.4
NH ₄ ⁺ /(mg·kg ⁻¹)	5.5	粒径<0.075 mm 占比/%	15.6
NO ₃ ⁻ /(mg·kg ⁻¹)	2		

达到饱和^[35],采用烘干法^[36](烘箱 105 °C 烘干 24 h)测得此时土壤的饱和含水率为 30%。

1.2.2 实验方案的制定

为研究不同土壤含水率对 GA₃ 自然衰减的影响,设置了 10%、20%、30%(饱和状态)的 3 种不同土壤含水率。同时,为进一步分析土壤微生物对 GA₃ 自然衰减过程的影响,分别设置未灭菌组土壤和灭菌组土壤。实验过程中,为防止水分挥发损失,所有实验均在封口膜密封的 500 mL 烧杯中进行。

未灭菌组土壤:分别称取 4.5 mg GA₃ 固体于 3 个干燥洁净的烧杯中,分别加入 90, 60, 30 mL 去离子水,并用玻璃棒搅拌至 GA₃ 完全溶解备用。取 3 个干燥洁净的 500 mL 烧杯,分别称取 300 g 土壤,分 5 层用药匙(每层 60 g)转移至烧杯中,并在每层土壤转移完成后均匀喷洒 GA₃ 溶液,以保证 GA₃ 溶液在土壤中均匀分布。待土壤和 GA₃ 溶液全部转移至烧杯后,用玻璃棒不断搅拌使土壤和 GA₃ 均匀混合,以尽量减少实验过程中土壤中 GA₃ 分布的非均匀性对实验结果的影响。

灭菌组土壤:采用干热灭菌法^[37],将风干后的土壤均匀平铺在陶瓷托盘上,土壤厚度控制在 1 cm 左右,放入干燥箱经过 120 °C 高温灭菌 20 min 后,取出放置至室温备用。其他操作与上述未灭菌组土壤完全相同。

实验过程中,分别在 0, 1, 2, 4, 7, 10, 13, 16, 20, 24, 28, 34 d 取土壤样品,并注意将土壤搅拌均匀后取样,直至土壤中 GA₃ 浓度低于检出限时停止实验。同时,土壤取样过程中另取土壤样品(5 g)通过烘干法测试含水率。

1.3 分析测试方法

1.3.1 土样处理

取少量待测土壤于烧杯中均匀搅拌后取 2 g 转移

至 50 mL 聚苯乙烯离心管中, 加入 10 mL 去离子水(土水比为 1:5), 充分摇匀后离心 10 min(4 000 rpm)后取上层清液, 经 0.22 μm 聚四氟乙烯滤头过滤后检测 GA₃ 浓度^[34]。

1.3.2 GA₃ 分析测试方法

通过高效液相色谱(HPLC)(LC-16AT, 岛津, 日本)测定水溶液中的 GA₃。测试条件如下: (1)色谱柱为 WONDASIL C18-WR, 5 μm , 150 mm \times 4.6 mm(岛津, 日本); (2)无机相(流动相 A)为 pH 值为 2.8 的 NaH₂PO₄ 缓冲液(0.025 mol/L, 用 H₃PO₄ 调节 pH), 有机相(流动相 B)为色谱纯乙腈, 流动相体积比为 A:B=65:35, 流速为 0.50 mL/min, 柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 1 μL ; (3)检测器为紫外检测器, 波长 210 nm^[17]。

1.4 数据处理

GA₃ 的自然衰减率(D)为:

$$D = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_t —— t 时刻 GA₃ 的浓度/(mg \cdot kg⁻¹);

C_0 ——GA₃ 的初始浓度/(mg \cdot kg⁻¹)。

GA₃ 的自然衰减速率(k)和半衰期($t_{1/2}$)为:

$$k = -\left(\ln \frac{C_t}{C_0}\right) / t \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

GA₃ 的生物降解贡献率(G)为:

$$G = \frac{k_{\text{未}} - k_{\text{灭}}}{k_{\text{未}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $k_{\text{未}}$ ——未灭菌组 GA₃ 的自然衰减速率/d⁻¹;

$k_{\text{灭}}$ ——灭菌组 GA₃ 的自然衰减速率/d⁻¹。

2 不同含水率条件下土壤中赤霉酸自然衰减及微生物影响

本次实验周期 34 d, 实验过程中 3 种初始含水率土壤中(10%、20%、30%)土壤含水率(ω)变化较少分别稳定在 8.48% \pm 1.67%、15.39% \pm 1.39%、22.20% \pm 1.85%(图 1), 故可以忽略实验过程中土壤含水率的变化。

不同土壤含水率条件下灭菌组和未灭菌组土壤中 GA₃ 的自然衰减过程见图 2, 其自然衰减率、自然衰减速率及半衰期见表 2。

可以看出, 实验结束(34 d)时初始含水率为 10%、20%、30% 的灭菌组土壤中 GA₃ 的自然衰减率分别为 87.77%、89.70%、90.70%, 其自然衰减半衰期为 12.38, 12.16, 12.60 d; 初始含水率为 10%、20%、30% 的未灭菌

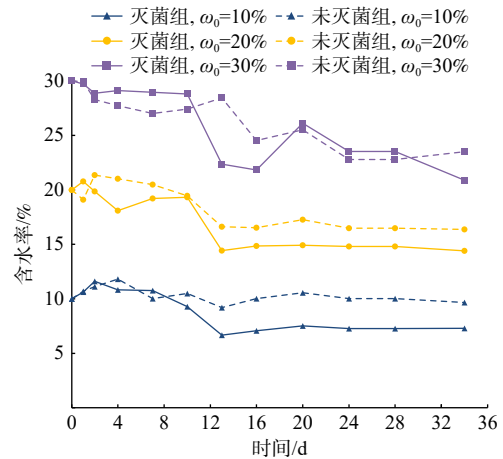


图 1 灭菌组和未灭菌组土壤含水率随时间的变化

Fig. 1 Variation of soil water content with time in sterilized and unsterilized groups

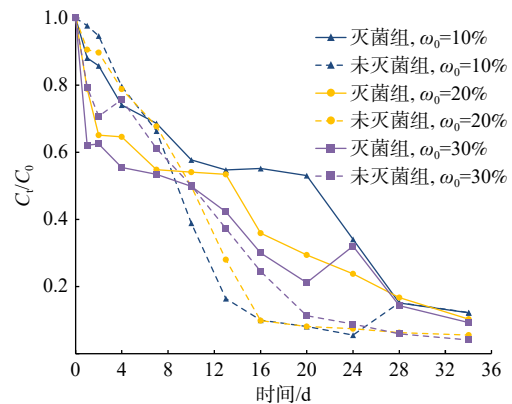


图 2 不同土壤含水率条件下灭菌组和未灭菌组土壤中 GA₃ 的自然衰减

Fig. 2 Natural attenuation of GA₃ in the soil of sterilization group under different soil water contents

组土壤中 GA₃ 的自然衰减率分别为 87.70%、94.47%、95.87%, 其自然衰减半衰期为 8.56, 6.80, 7.07 d。

3 赤霉酸自然衰减产物定性识别

结合 Pryce^[38-39] 的研究, GA₃ 水解的主要产物包括异构化赤霉酸(Iso-GA₃)、赤霉烯酸(GEA)、羟基赤霉酸(OH-GA₃)、别赤霉低酸、差向异构-别赤霉低酸和脱氢别赤霉低酸。同时, 在其水解过程中, 还会形成一些不稳定的中间产物^[40]。由此可见, GA₃ 自然衰减过程中的转化产物众多, 而且很多物质至今未被发现, 其多级反应较为复杂。本文虽然未对 GA₃ 自然衰减中间产物进行定量检测, 但是根据课题组张莉^[17] 的研究, GA₃ 可以检测的水解产物主要有 Iso-GA₃(58%)、GEA(7.9%)和 OH-GA₃(3%); 其中, GA₃ 在 4.6 min 前后出峰, Iso-GA₃ 在 4.3 min 前后出峰, GEA 在 3.9 min 前

表 2 灭菌组和未灭菌组土壤中 GA₃ 的自然衰减率、衰减速率及半衰期

Table 2 Degradation rate, degradation rate, and half-life of GA₃ in the soil of sterilized group and non-sterilized group

参数	实验组	含水率10%	含水率20%	含水率30%
初始浓度/(mg·L ⁻¹)	灭菌	0.015	0.015	0.015
	未灭菌	0.015	0.015	0.015
自然衰减率/%	灭菌	87.77	89.70	90.70
	未灭菌	87.70	94.47	95.87
实验周期/d	灭菌	34	34	34
	未灭菌	34	34	34
一级动力学方程	灭菌	$c_t = 0.0158e^{-0.056t}$	$c_t = 0.013e^{-0.057t}$	$c_t = 0.0112e^{-0.055t}$
		$R^2=0.90$	$R^2=0.94$	$R^2 = 0.92$
	未灭菌	$c_t = 0.0122e^{-0.081t}$	$c_t = 0.0154e^{-0.102t}$	$c_t = 0.0159e^{-0.098t}$
		$R^2=0.93$	$R^2=0.96$	$R^2 = 0.93$
自然衰减速率/d ⁻¹	灭菌	0.056	0.057	0.055
	未灭菌	0.081	0.102	0.098
半衰期/d	灭菌	12.38	12.16	12.60
	未灭菌	8.56	6.80	7.07

后出峰, OH-GA₃ 在 2.8 min 前后出峰。

因此, 结合 HPLC 谱图(图 3)对实验过程中 GA₃ 自然衰减的中间产物进行了定性识别。可以看出, 灭菌组和未灭菌组均检测到 Iso-GA₃ 与 GEA 的峰, 说明 Iso-GA₃ 与 GEA 是 GA₃ 自然衰减的主要产物^[17]。

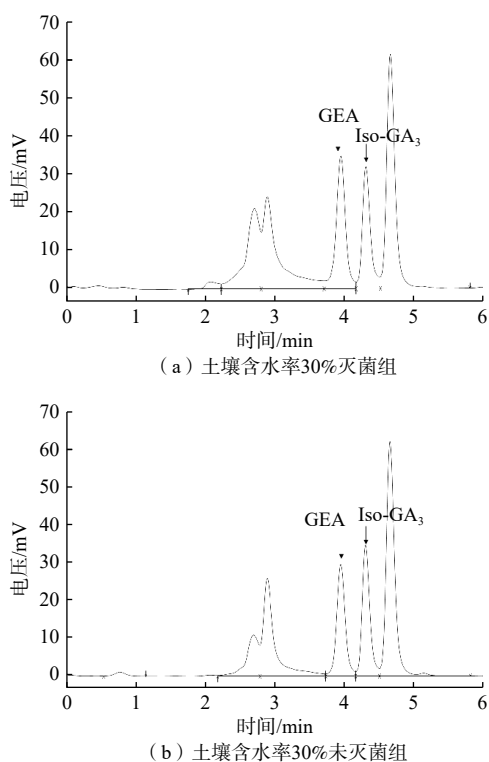


图 3 实验过程总 GA₃ 及其自然衰减产物的 HPLC 谱图
Fig. 3 HPLC spectra of total GA₃ and its natural attenuation products in the experimental process

4 讨论

由表 2 可以看出, 20% 和 30% 土壤含水率条件下未灭菌组 GA₃ 的自然衰减率(94.47% 和 95.87%)要高于灭菌组(89.70% 和 90.70%), 但是 10% 土壤含水率条件下二者无显著性差异(未灭菌组 87.70%、灭菌组 87.77%), 这说明土壤含水率是控制 GA₃ 自然衰减的关键因素, GA₃ 自然衰减过程以水解作用为主导。根据相关研究, GA₃ 的分子结构中有 2 个具有不同反应活性的双键, 除此之外还存在叔醇、仲醇、羧基和 γ-内酯环等官能团, 这些官能团形成的空间结构和立体组合使得 GA₃ 在溶液中不稳定, 极易发生水解^[41]。同时, 影响 GA₃ 水解速率的因素还包括溶液 pH 及温度。Zhang 等^[42] 的研究发现, 在强酸性水环境(pH=2.5)下, Fe(Ⅲ)以三价铁离子形式存在, 此时光催化三价铁离子产生羟基自由基从而促进 GA₃ 的水解。但是, 实际土壤环境中同时满足光催化降解 GA₃ 条件(强酸、光照)的情况几乎不存在, 故可忽略溶液 pH、温度及光照的影响(本次实验土壤 pH 值为 7.9)。因此, 可以认为本实验中土壤含水率是引起 GA₃ 自然衰减差异的决定性因素。

但是, 10%、20%、30% 土壤含水率条件下所有未灭菌组 GA₃ 的自然衰减速率(0.081, 0.102, 0.098 d⁻¹)要明显高于灭菌组(0.056, 0.057, 0.055 d⁻¹)。这说明除水解作用外, 未灭菌组土壤中 GA₃ 的微生物降解作用可能促进了 GA₃ 的自然衰减过程, 其中微生物降解贡献率约为 39.62%±7.58%。Anderson 等^[28] 研究表明 29 μmol/L 的 GA₃ 施用于潮湿的好氧壤土细沙中后, 几乎在 5 d 内可被微生物完全降解, 说明 GA₃ 具有显著的生物降解性。黑曲霉菌及蒙氏肠球菌等微生物均具有降解 GA₃ 能力: 唐洁等^[29] 研究发现, 在 30℃ 培养温度及含 0.44 g/L 硫酸铵和 0.15 g/L 硫酸镁的培养体系下, 120 h 后初始 pH 值为 5.0 的培养基中黑曲霉菌 TJ-1 可将 200 mg/L 的 GA₃ 降解至 66.9 mg/L; 李清平等^[43] 研究得出 GA₃ 降解菌在适宜降解条件下可达到 60.62% 的 GA₃ 降解率; 吴双等^[30] 优化了蒙氏肠球菌降解赤霉素的条件, 表明在培养温度为 35℃ 及初始培养 pH 值为 7.15 等优化条件下, 120 h 后培养基中蒙氏肠球菌对 180 mg/L GA₃ 的降解率为 73.19%。侯杰^[34] 以天津土壤为基质, 向 GA₃ 100 mg/kg 的土壤中添加嗜酸菌属等为优势菌属的 GA₃ 降解菌群, 结果显示实验结束时(9 d), 未灭菌组的自然衰减速率为 0.138 d⁻¹, 灭菌组的自然衰减半衰速率为 0.167 d⁻¹, 相比两组空白样(未灭菌组自然衰减速率为 0.057 d⁻¹、灭菌组自然

衰减速率为 0.054 d^{-1} 自然衰减速率显著提高。因此, GA_3 的微生物降解作用也可能会促进土壤中 GA_3 的自然衰减, 但是土壤中 GA_3 的水解作用可能仍然是控制其自然衰减的主导因素。

另外, 灭菌组与未灭菌组土壤中 GA_3 的自然衰减过程存在一定差异(图 4)。土壤含水率对灭菌组 GA_3 的自然衰减过程无影响; 未灭菌组在不同土壤含水率条件下 GA_3 自然衰减速率有差异, 且 20% 土壤含水率最优(自然衰减速率为 0.102 d^{-1})。这说明含水率可能会通过影响土壤中微生物活性进而影响 GA_3 的生物降解, 并最终影响其自然衰减过程。同时, 土壤酸碱性对 GA_3 水解作用的影响并不同于水溶液中 pH 的影响, 可能会将土壤中 GA_3 的水解过程复杂化^[42]。另外, 由于本研究所用土壤为天津蓟县实际土壤, 土壤成分复杂, 土壤中不同固液界面形态的存在会产生不同的多相微界面过程, 同时不同化学基团在土壤固体颗粒表面的存在也会影响其微界面过程^[44-45], 进而对土壤中 GA_3 的自然衰减过程产生影响。

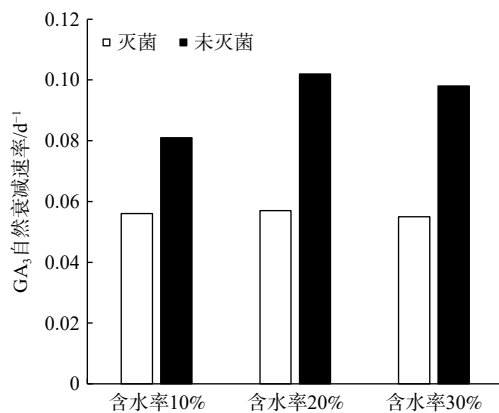


图 4 不同土壤含水率条件下灭菌组和未灭菌组土壤中 GA_3 的自然衰减速率

Fig. 4 Natural attenuation of GA_3 in the soil of each treatment group under different soil water contents

5 结论

(1) 含水率对灭菌组土壤 GA_3 的自然衰减过程无影响, 实验结束时(34 d)初始含水率为 10%、20% 和 30% 的灭菌组 GA_3 的自然衰减速率为 $0.055 \sim 0.057 \text{ d}^{-1}$ 。

(2) 未灭菌组在不同土壤含水率条件下 GA_3 自然衰减速率有差异, 且 20% 土壤含水率最优(自然衰减速率为 0.102 d^{-1})。

(3) 在水解作用的基础上, 土壤微生物进一步促进了 GA_3 的自然衰减, 且生物降解贡献率为 $39.62\% \pm 7.58\%$ 。

(4) 通过 HPLC 谱图对 GA_3 的自然衰减产物进行定性分析, 发现其主要产物为 Iso- GA_3 和 GEA。

参考文献 (References) :

- [1] ÇELİK A, ÜNYAYAR S, ÇEKİÇ F Ö, et al. Micronucleus frequency and lipid peroxidation in *Allium sativum* root tip cells treated with gibberellic acid and cadmium[J]. *Cell Biology and Toxicology*, 2008, 24(2): 159 - 164.
- [2] 苏旺苍, 杨慕菡, 薛飞, 等. 24-表芸苔素内酯与赤霉素复配对紫花苜蓿生长的影响[J]. *中国草地学报*, 2023, 45(7): 23 - 29. [SU Wangcang, YANG Muhan, XUE Fei, et al. Effect of 24-epibrassinolide combined with gibberellic acid on the growth of alfalfa[J]. *Chinese Journal of Grassland*, 2023, 45(7): 23 - 29. (in Chinese with English abstract)]
- [3] LACERDA V R, PAGEHÚ L F, GONÇALVES A P, et al. Gibberellic acid concentrations and storage of caryocar brasiliense (caryocaraceae) seeds propagated in tubes[J]. *Horticulturae*, 2022, 8(11): 1094.
- [4] SAINI S, KAUR N, PATI P K. Phytohormones: Key players in the modulation of heavy metal stress tolerance in plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 223: 112578.
- [5] 胡晓蕾, 陈亮, 侯杰, 等. 环境中典型植物生长调节剂分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(2): 254 - 270. [HU Xiaolei, CHEN Liang, HOU Jie, et al. Review on the analysis and testing method of typical plant growth regulators in environment[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(2): 254 - 270. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 郭郁频, 任永霞, 刘贵河, 等. 外源钙和赤霉素对干旱胁迫下苜蓿幼苗生理特性的影响[J]. *草业学报*, 2015, 24(7): 89 - 96. [GUO Yupin, REN Yongxia, LIU Guihe, et al. Effects of calcium(CaCl_2), GA_3 and complex liquid on the physiological characteristics of alfalfa seedlings under drought stress[J]. *Acta Prataculturae Sinica*, 2015, 24(7): 89 - 96. (in Chinese with English abstract)]
- [7] OGUGUA U V, KANU S A, NTUSHELO K. Gibberellic acid improves growth and reduces heavy metal accumulation: A case study in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) seedlings exposed to acid mine water[J]. *Heliyon*, 2022, 8(12): e12399.
- [8] REN Ying, LI Xue, LIANG Jingwei, et al. Brassinosteroids and gibberellic acid actively regulate the zinc detoxification mechanism of *Medicago sativa* L. seedlings[J]. *BMC Plant Biology*, 2023, 23(1): 1 - 13.
- [9] GE Na, JIA Jinshan, YANG Ling, et al. Exogenous gibberellic acid shortening after-ripening process and promoting seed germination in a medicinal plant *Panax notoginseng*[J]. *BMC Plant Biology*, 2023, 23(1): 67.
- [10] SABZEVARI S, HOFMAN J. A worldwide review of currently used pesticides' monitoring in agricultural

- soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 812: 152344.
- [11] 许艳秋, 王广成, 高立明, 等. 麦冬种植中植物生长调节剂使用情况、残留现状及影响综述 [J]. *农药学学报*, 2021, 23(6): 1073 – 1084. [XU Yanqiu, WANG Guangcheng, GAO Liming, et al. Review on uses, residues and effects of plant growth regulators in the cultivation of *Ophiopogon japonicus*[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2021, 23(6): 1073 – 1084. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 班思凡, 李春梅, 贺青华, 等. 设施栽培草莓中农药残留膳食风险评估 [J]. *食品工业科技*, 2020, 41(3): 212 – 220. [BAN Sifan, LI Chunmei, HE Qinghua, et al. Dietary risk assessments of pesticide residues in greenhouse-grown strawberry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(3): 212 – 220. (in Chinese with English abstract)]
- [13] 李晓贝, 吴海平, 赵晓燕, 等. 上海地产葡萄和草莓中植物生长调节剂残留及膳食摄入风险评估 [J]. *农药学学报*, 2022, 24(1): 152 – 160. [LI Xiaobei, WU Haiping, ZHAO Xiaoyan, et al. Plant growth regulator residues and dietary risk assessment of table grapes and strawberries in Shanghai[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2022, 24(1): 152 – 160. (in Chinese with English abstract)]
- [14] 牟艳丽, 郭德华, 丁卓平. 瓜果中常用植物生长调节剂的限量及检测方法 [J]. *农药*, 2013, 52(6): 398 – 401. [MOU Yanli, GUO Dehua, DING Zhuoping. Maximum Residue Limits and Detection Methods of Plant Growth Regulators Commonly Used in Amphisarcas[J]. *Agrochemicals*, 2013, 52(6): 398 – 401. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 宋雯, 徐浩, 汪雯, 等. 蔬菜中植物生长调节剂残留的膳食摄入风险评估——以江浙地区为例 [J]. *农产品质量与安全*, 2017(1): 9 – 14. [SONG Wen, XU Hao, WANG Wen, et al. Risk assessment of dietary intake on residue of plant growth regulators in vegetable: A case study in Jiangsu and Zhejiang[J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2017(1): 9 – 14. (in Chinese with English abstract)]
- [16] 史玉琴, 陈洪雨, 殷志萍, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水果蔬菜中的赤霉酸残留 [J]. *农药学学报*, 2011, 13(5): 551 – 554. [SHI Yuqin, CHEN Hongyu, YIN Zhiping, et al. Detection of residual gibberellic acid(GA₃) in vegetables and fruits by the SPE-HPLC method[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2011, 13(5): 551 – 554. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 张莉. 赤霉酸在水铁矿上的吸附和转化机制研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019. [ZHANG Li. Mechanism of sorption and transformation of Gibberellic acid on ferrihydrite[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2019. (in Chinese with English abstract)]
- [18] ZHANG Li, LIU Fei, CHEN Liang. Sorption specificity and desorption hysteresis of gibberellic acid on ferrihydrite compared to goethite, hematite, montmorillonite, and kaolinite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(23): 19068 – 19075.
- [19] 陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 等. 植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述 [J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 11 – 25. [CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiaolei, et al. Environmental behaviors of plant growth regulators in soil: A review[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 11 – 25. (in Chinese with English abstract)]
- [20] RADEMACHER W. Plant growth regulators: Backgrounds and uses in plant production[J]. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2015, 34(4): 845 – 872.
- [21] VASETSKA O, PRODANCHUK M, ZHMINKO P. Acute toxicity of the new plant growth regulators—Derivatives of pyridine N-oxide[J]. *Toxicology Letters*, 2016, 258: S199.
- [22] JIANG Xiulan, WANG Yanan, XIE Hui, et al. Environmental behavior of paclobutrazol in soil and its toxicity on potato and taro plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(26): 27385 – 27395.
- [23] 于声, 程波, 袁志华. 多效唑 15% 可湿性粉剂在小白菜和土壤中残留动态研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(5): 1768 – 1771. [YU Sheng, CHENG Bo, YUAN Zhihua. Residual dynamics of 15% paclobutrazol wetttable powder on cabbage and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1768 – 1771. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 姚丽贤, 黄连喜, 李国良, 等. 广东省荔枝园土壤农药残留现状研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 2723 – 2726. [YAO Lixian, HUANG Lianxi, LI Guoliang, et al. Pesticide residual status in litchi orchard soils in Guangdong, China[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(11): 2723 – 2726. (in Chinese with English abstract)]
- [25] 王玉林, 曾兆华, 刘颖. 赤霉素(GA₃)在海水的降解动态 [J]. *山东化工*, 2014, 43(9): 61 – 63. [WANG Yulin, ZENG Zhaohua, LIU Ying. Residual decline of gibberellin(GA₃) in seawater[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2014, 43(9): 61 – 63. (in Chinese with English abstract)]
- [26] ZHANG Li, SUN Yajun, XU Zhimin, et al. Insights into pH-dependent transformation of gibberellic acid in aqueous solution: Transformation pathway, mechanism and toxicity estimation[J]. *Journal of Environmental*

- Sciences (China)*, 2021, 104: 1 – 10.
- [27] USTUN G E. Kinetic investigations of gibberellic acid oxidation in aqueous solutions by fenton and photo-fenton processes[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2015, 24(12B): 4677 – 4684.
- [28] ANDERSON S J, FRANCO-VIZCAINO E, JARRELL W M. Dwarf pea response to gibberellic acid applied to soil through a drip irrigation system, and gibberellic acid biodegradation in soil[J]. *Plant and Soil*, 1988, 112(2): 289 – 292.
- [29] 唐洁, 姚开, 贾冬英, 等. 黑曲霉 TJ-1 降解赤霉酸的条件优化及其特性研究 [J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2012, 44(5): 184 – 189. [TANG Jie, YAO Kai, JIA Dongying, et al. Condition optimization and properties of gibberellic acid degradation by aspergillus Niger TJ-1[J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2012, 44(5): 184 – 189. (in Chinese with English abstract)]
- [30] 吴双, 唐洁, 迟原龙, 等. 蒙氏肠球菌降解赤霉酸条件的优化 [J]. *食品科技*, 2013, 38(2): 2 – 5. [WU Shuang, TANG Jie, CHI Yuanlong, et al. Optimization of degradation condition for gibberellic acid by *Enterococcus mundtii*[J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(2): 2 – 5. (in Chinese with English abstract)]
- [31] 胡现龙, 李兰生. 赤霉素对黑曲霉发酵法生产葡萄糖酸的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(11): 4684 – 4685. [HU Xianlong, LI Lansheng. Influences of gibberellin on production of gluconic acid by fermentation using aspergillus Niger[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, 36(11): 4684 – 4685. (in Chinese with English abstract)]
- [32] 王震坤, 朱子彬, 杜福成. 一点取土法测定土壤含水率在灌溉中的应用 [J]. *农田水利与小水电*, 1990(2): 8 – 10. [WANG Zhenkun, ZHU Zibin, DU Fucheng. Application of one-point soil sampling method to determine soil moisture content in irrigation[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 1990(2): 8 – 10. (in Chinese)]
- [33] 许海婷, 黄娟萍, 朱永华, 等. 淮北平原冬小麦土壤含水率时空特征分析 [J]. *灌溉排水学报*, 2021, 40(7): 1 – 8. [XU Haiting, HUANG Juanping, ZHU Yonghua, et al. Spatiotemporal variation of soil water content over winter wheat fields in Huaibei Plain[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2021, 40(7): 1 – 8. (in Chinese with English abstract)]
- [34] 侯杰. 赤霉酸在农业土壤中的环境行为研究及其风险评价 [D]. 天津: 天津大学, 2022. [HOU Jie. Study on environmental behavior and risk assessment of gibberellic acid in agricultural soil[D]. Tianjin: Tianjin University, 2022. (in Chinese with English abstract)]
- [35] 许春雪, 潘小菲, 王亚平, 等. 北京城近郊区土壤对镉的吸附特征研究 [J]. *岩矿测试*, 2005, 24(3): 161 – 166. [XU Chunxue, PAN Xiaofei, WANG Yaping, et al. Research on adsorption characters of cadmium in soils from the suburbs of Beijing[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2005, 24(3): 161 – 166. (in Chinese with English abstract)]
- [36] 郑必昭. 土壤分析技术指南 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2013. [ZHENG Bizhao. Technical guide to soil analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2013. (in Chinese with English abstract)]
- [37] TREVORS J T. Sterilization and inhibition of microbial activity in soil[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 1996, 26(1/2): 53 – 59.
- [38] PRYCE R J. Decomposition of aqueous solutions of gibberellic acid on autoclaving[J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(3): 507 – 514.
- [39] PRYCE R J. New intermediates in the aqueous decomposition of gibberellic acid[J]. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1*, 1974, 5(10): 1179 – 1184.
- [40] PANKRUSHINA N A, TKACHEV A V, DRUGANOV A G. Proof of formation of an unstable conjugated triene on decomposition of gibberellin A3 in water[J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 1988, 24(5): 630 – 634.
- [41] HANSON J R. Stereochemical aspects of some rearrangements of gibberellic acid[J]. *Journal of Chemical Research*, 2018, 42(6): 285 – 290.
- [42] ZHANG Li, CHEN Liang, HUANG Guoxin, et al. Gibberellic acid surface complexation on ferrihydrite at different pH values: Outer-sphere complexes versus inner-sphere complexes[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 741 – 748.
- [43] 李清平, 马丽莉, 唐洁, 等. 赤霉酸降解菌的筛选及其适宜降解条件的确定 [J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(27): 13360 – 13362. [LI Qingping, MA Lili, TANG Jie, et al. Screening of gibberellic acid-degrading strains and the optimization of its degradation conditions[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(27): 13360 – 13362. (in Chinese with English abstract)]
- [44] ZHANG Peng, SUN Hongwen, YU Li, et al. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245: 217 – 224.
- [45] LIU Weiping, GAN Jianying, PAPIERNIK S K, et al. Sorption and catalytic hydrolysis of diethyl-ethyl on homoionic clays[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(5): 1935 – 1940.