

阿维菌素在土壤中的吸附及在水土中的迁移释放特性

傅 强, 杨仁斌*, 柳王荣, 黄 尧, 陈 杰

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘 要:采用振荡平衡法研究阿维菌素在黑壤、红壤、水稻土中的吸附、解吸特性,并进一步研究阿维菌素在稻田水土中的迁移释放规律。结果表明:3种土壤对阿维菌素均表现为很强的吸附特性,同时发现,阿维菌素在土壤中的吸附和土壤中粘粒含量相关,粘粒含量越大,土壤对阿维菌素的吸附率就越高。由稻田水向土壤迁移的试验可以看出,从水中迁移到土壤中的阿维菌素的量很低,与吸附试验有较大差别,而稻田土壤向稻田水释放试验与解吸附试验相似。因此,农药阿维菌素直接施用在水面时比施用在土壤上的污染范围大。

关键词:阿维菌素;吸附;迁移;释放;面源污染

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)12-2402-05

The Research on the Adsorption, Transportation and Release Mechanisms of Abamectin in Water and Soil

FU Qiang, YANG Ren-bin*, LIU Wang-rong, HUANG Yao, CHEN Jie

(College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The oscillation balance method was used to research the adsorption and desorption characteristics in the black soil, red soil and paddy soil, and the migration and release law of abamectin in paddy water and soil was researched further. The results showed that abamectin showed strong adsorption on the three soils, the adsorption of abamectin in soil was related with the content of clay particles in soil, the more clay particles, the higher rate of adsorption of abamectin. It could be seen by the experiment of the migration of abamectin from paddy water to soil that the migration of abamectin from water to soil was very low, and it was quite different from the adsorption experiment. While the experiment of the release of abamectin from soil to water was similar to the desorption test. Therefore, the direct using of the abamectin on surface of paddy water will bring about greater scope of pollution than the using in dry paddy soil.

Keywords: abamectin; adsorption; transportation; release; non-point source pollution

农业面源污染已经引起国家重视,而农药在面源污染中扮演着重要的角色^[1-5]。我国是农业大国,也是人口大国,对粮食和农产品的需求日益增加,依靠当今的科技,农药依然是保障粮食和农产品稳产、增产最有效的手段,然而由于病虫害对农药的抗性,使得农药用量提高和新农药不断出现,从而不断出现新的农药污染问题。本论文选用的农药阿维菌素是我国目前用量大、使用范围广的杀虫剂之一,阿维菌素对鱼类等水生生物^[6]和蜜蜂^[7]具有较高毒性。现有文献报道

主要集中在分析方法以及残留毒理的研究^[8-10]。张卫等研究发现土壤对阿维菌素的吸附和土壤中的有机质含量呈正相关关系^[11-12],关于阿维菌素在土壤中的吸附特性的相关报道主要集中在实验室的分析,本文主要研究阿维菌素在土壤中的吸附特性,同时进一步研究了阿维菌素在稻田环境中水土之间的迁移性,旨在为对评价其环境安全性及控制农业生产中农药的污染提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验土壤

选择江西红壤土、湖南水稻土、吉林黑壤土3种土壤作为试验土壤,土样风干后,研碎,过0.45 mm筛。土壤的基本理化性质见表1。

收稿日期:2012-04-22

基金项目:湖南省研究生科研创新项目(CX2011B308)

作者简介:傅 强(1983—),男,湖南湘潭人,博士,主要研究领域为环境污染物及其检测技术。E-mail:fuqiang0410@163.com

*通信作者:杨仁斌 E-mail:yrb4806@yahoo.com.cn

表 1 土壤样品的基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of the soil studied

土壤类型	采样地	pH	有机质/g·kg ⁻¹	阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹	粘粒含量/%
黑壤	吉林长春	6.46	21.34	34.69	49.27
红壤	江西萍乡	5.01	20.21	10.07	30.12
水稻土	湖南长沙	5.80	35.65	21.56	28.35

1.2 试剂与仪器

试剂:二氯甲烷、氯化钙、N-甲基咪唑、三氟乙酸酐均为分析纯,乙腈、甲醇均为色谱纯,3%阿维菌素可湿性粉剂。

仪器:岛津-HPLC-20AT 型高效液相色谱仪(日本岛津公司,带荧光检测器和 LCsolution 化学工作站)THZ-82A 水浴恒温振荡器,YP 电子天平(上海光正医疗有限公司),RE-2000 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂),DLSB-5L/25 型低温水循环泵(巩义市予华仪器有限责任公司),SHZ-D 型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司),KQ-100 E 超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司)等。

1.3 试验方法

1.3.1 水土比的优化选择

称取 5 g 供试土壤样品各 8 份,分别置于 100 mL 具塞三角瓶中,设置 3 种水土比(5:1、10:1、25:1)分别加入相应体积预先配置好的 10 mg·L⁻¹(含 CaCl₂ 0.01 mol·L⁻¹)阿维菌素水溶液,空白试验加入 25 mL 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液,对照试验加入 25 mL 10 mg·L⁻¹(含 CaCl₂ 0.01 mol·L⁻¹)阿维菌素水溶液不加土壤,各做一个平行样。塞紧瓶塞,置于水浴恒温振荡器上(25±1)℃振荡(150 r·min⁻¹)24 h。振荡结束后,转入离心管中,以 3500 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液用于分析。

1.3.2 吸附动力学试验

由 1.3.1 试验确定最优水土比,称取 3 种供试土壤各 14 份,每份 5.0 g,分别置于 100 mL 磨口三角瓶中,加入一定量 10 mg·L⁻¹(含 CaCl₂ 0.01 mol·L⁻¹)的阿维菌素溶液,设置一组平行样,塞紧瓶盖,置于水浴恒温振荡器中,从溶液加入后开始计时并(25±1)℃恒温振荡(150 r·min⁻¹),分别振荡 0、1、3、5、7、10、12 h。振荡结束后,转入离心管中,以 3500 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液用于分析^[13]。

1.3.3 解吸附动力学试验

由 1.3.2 试验确定最佳吸附时间,称取 3 种供试土壤各 16 份,每份 5.0 g,分别置于 100 mL 磨口三角瓶中,根据最优水土比加入一定量 10 mg·L⁻¹(含 CaCl₂

0.01 mol·L⁻¹)的阿维菌素溶液,设置一组平行样。置于水浴恒温振荡器振荡吸附平衡后,转入离心管中,离心(3500 r·min⁻¹,5 min)后,弃上清液,加入同体积的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液至离心管中,置于(25±1)℃水浴恒温振荡器(150 r·min⁻¹)中,分别振荡 0、1、2、3、5、7、10、12 h,振荡结束后,以 3500 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液用于分析。

1.3.4 阿维菌素在稻田水土中迁移试验

在长沙地区水稻田进行模拟试验,分为 2 组试验,每一组试验设 3 个平行小区,每小区面积 30 m²,田埂高度 10 cm。

阿维菌素从水向土迁移试验:小区中蓄水深 5 cm,取阿维菌素农药 10.0 g 兑水 1 L 稀释,均匀喷洒在处理小区中,于施药后第 0、1、3、5、7、10 h 和 1、2、3、5、7、10、14 d 分别多点采集水样和 10 cm 深土壤,稻田水样用定性快速滤纸过滤。稻田土壤样品去掉植物残体、石砂等,混合均匀。分别测定水样和土样中阿维菌素的含量^[14-16]。

阿维菌素从土向水释放试验:试验小区落水露干(使土壤表层没有水),取阿维菌素农药 10.0 g 兑水 1 L 稀释,均匀喷洒在处理小区土壤表层,施药 2 h 后,往试验小区中灌水深 5 cm,于灌水后第 0、1、3、5、7、10 h 和 1、2、3、5、7、10、14 d 分别多点采集水样和 10 cm 深土壤,稻田水样用定性快速滤纸过滤。稻田土壤样品去掉植物残体、石砂等,混合均匀。分别测定水样和土样中阿维菌素的含量。

1.3.5 样品提取与检测

水样:吸附试验中的上清液转入 150 mL 分液漏斗中,用二氯甲烷分 3 次萃取(30、20、20 mL);已制备的稻田水样取 100 mL 转入 250 mL 分液漏斗中,用二氯甲烷分 3 次(50、40、30 mL)萃取。过无水 Na₂SO₄,在 40℃下浓缩近干,用 2 mL 色谱乙腈溶解,待衍生化。

土样:取已制备的稻田土壤样品 40 g 于 250 mL 三角瓶中,用 80 mL 丙酮与水混合液(丙酮:水=7:3)于 25℃振荡 1 h,转入 150 mL 离心管中,经离心(3500 r·min⁻¹)5 min 后,把上清液转入分液漏斗中,加入 15 mL 5%NaCl 溶液,再加入二氯甲烷分 3 次萃取(40、

30、30 mL),过无水 Na_2SO_4 ,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下浓缩近干,用 5 mL 色谱乙腈溶解,待衍生化。

衍生化:移取 0.5 mL 浓缩样品置于衍生瓶中,加入 0.5 mL 衍生剂 A (N-甲基咪唑:色谱乙腈=1:1),混旋 30 s,再加入 0.5 mL 衍生剂 B(三氟乙酸酐:色谱乙腈=1:1),混旋 30 s,避光反应 20 min,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜,待测。

色谱条件:岛津 HPLC-20AT 高效液相色谱仪(带荧光检测器和 LCsolution 化学工作站),色谱柱为 Inertsil ODS-SP 色谱柱, $5\text{ }\mu\text{m}$, $250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$;流动相为甲醇:水($V:V=99:1$),流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$,激发波长 365 nm ,发射波长 475 nm ,进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。在此色谱条件下阿维菌素的保留时间为 9.4 min 。

2 结果与讨论

2.1 方法添加回收率试验

用空白对照稻田水样、稻田土样进行阿维菌素 3 个质量浓度(添加水平分别为稻田水样 0.001 、 0.01 、 $0.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;稻田土样为 0.005 、 0.01 、 $0.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的添加回收率试验,每个处理重复 5 次,同时设置空白对照。按上述各样品中阿维菌素残留量的分析检测方法测定并计算其添加回收率和变异系数,其结果表明:稻田水样中阿维菌素的平均添加回收率分别为 88.36% 、 89.85% 、 96.27% ,变异系数分别为 5.01% 、 9.03% 、 5.09% ;稻田土样中阿维菌素的平均添加回收率分别为 88.87% 、 87.64% 、 91.78% ,变异系数分别为 4.62% 、 3.74% 、 5.86% 。均符合农药残留分析方法的技术要求。

2.2 水土比的优化选择

表 2 为阿维菌素在不同水土比下的吸附率,可以看出,当选用水土比 5:1 时,3 种土壤对阿维菌素的吸附率都较高,本文选用水土比 5:1 作为阿维菌素吸附试验中的最佳水土比。因土壤吸附能力有限的缘故,加大了水的比例,使得土壤中阿维菌素的吸附率减小。如果继续减小水的比例,会使土壤过多,水分过少,不利于试验的进行。

表 2 阿维菌素在不同水/土下的吸附率

Table 2 Adsorption rate of abamectin under different water/soil

土壤类型	水土比(水/土)		
	5:1	10:1	25:1
黑壤	96.25%	88.93%	28.12%
水稻土	88.92%	85.87%	22.57%
红壤	93.45%	92.12%	23.64%

2.3 吸附动力学

吸附动力学的实验结果如图 1,横坐标为吸附时间,纵坐标为土壤吸附溶质的量。在吸附过程的前 1 h 内,土壤的吸附量基本与 12 h 的吸附量持平,因此,选择 1 h 作为阿维菌素吸附试验的吸附平衡时间。此外,由图 1 可以得出,3 种土壤对阿维菌素的吸附能力强弱顺序为黑壤>红壤>水稻土,阿维菌素在 3 种土壤中的吸附率在 88%以上。表 1 显示,供试土壤中水稻土中有机质的含量最高,但从图 1 中看出水稻土对阿维菌素的吸附率比其他两种土壤的吸附率稍低,现有报道中,阿维菌素的吸附和有机质的含量呈正相关^[11-12],本实验结果与此报道有偏离。从表 1 中也发现 3 种土壤粘粒含量顺序与对阿维菌素的吸附能力强弱顺序一致,为黑壤>红壤>水稻土。由此推断阿维菌素在土壤中的吸附和土壤中粘粒含量也相关。

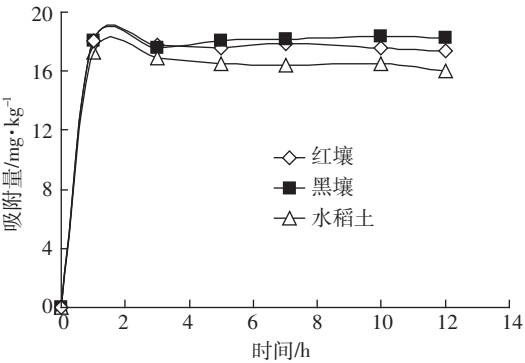


图 1 阿维菌素吸附速率曲线
Figure 1 Adsorption rate curve of abamectin

2.4 解吸动力学

横坐标为解吸附时间,纵坐标为从土壤中解析出的溶质的量,阿维菌素在 3 种土壤中的解吸附结果如图 2 所示。与吸附过程相比,解吸附过程中有滞后的现象出现,达到解吸附平衡的时间比吸附平衡的时间

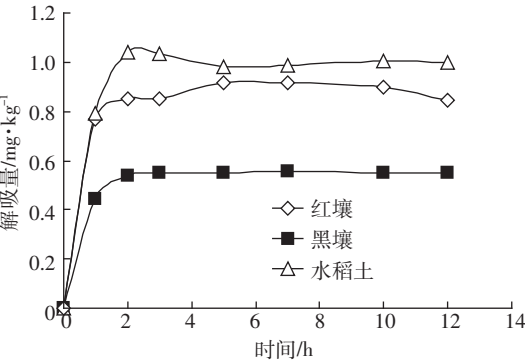


图 2 阿维菌素解吸速率曲线
Figure 2 Desorption rate curve of abamectin

稍长。阿维菌素在3种土壤中只需1 h就能达到吸附平衡,而解吸附平衡需2 h才基本达到。吸附能力最强的黑土中解析出的阿维菌素的量最低,有报道称土壤粘粒含量越高,吸附某些农药的能力越强,越不容易解析^[17]。阿维菌素在土壤中解吸滞后现象和较强的吸附能力,预示其在土壤中的迁移能力较差。

2.5 稻田水土迁移试验

从图3可以看出,阿维菌素从稻田水向稻田土壤迁移的试验中,阿维菌素在土壤中的含量在第1 d时达到最大,而实验室内做的吸附试验吸附平衡时间为1 h,这是由于稻田中的水体是处于相对静止的状态,而吸附实验采用振荡平衡法,使得土壤与水中阿维菌素充分接触,因而平衡时间比较短。在阿维菌素由稻田土壤向稻田水释放试验中发现,阿维菌素被土壤吸附后,稻田水中阿维菌素的最高浓度只有 $0.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而在阿维菌素的迁移试验中,稻田水中阿维菌素的最高浓度为 $0.283 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同一用药量的两种试验中稻田水中阿维菌素的浓度相差8倍多,并且从图3可以看出,在迁移试验过程中,阿维菌素的浓度一直比释放试验的高。这是因为在水田环境中施用阿维菌素农药,阿维菌素可以随水流迁移,可能扩大污染范

围,而在旱地环境中施用阿维菌素农药,因被土壤吸附不易迁移,主要残留在土壤中,并随时间延长逐渐消解。因此,阿维菌素施用到水田作物上比施用在旱地作物上对环境污染的范围要广一些。

3 结论

土壤对阿维菌素具有很强的吸附特性,表现出阿维菌素在土壤中的吸附和土壤粘粒相关,3种土壤对阿维菌素的吸附强弱顺序为黑壤>红壤>水稻土。

阿维菌素从稻田水向水稻土迁移试验和从水稻土向稻田水释放试验表明,农业面源污染中,阿维菌素农药的污染程度的大小和农药的施用环境有关,阿维菌素直接施用于水田环境比施用于旱地环境上污染的范围要广一些。

参考文献:

- [1] 刘玉莹. 农药污染概况及食物中农药残留分析方法研究进展[J]. 职业与健康, 2006, 22(3): 178-180.
LIU Yu-ying. Pesticide contamination and research progress of the analysis method of pesticide residues in food[J]. *Occupation and Health*, 2006, 22(3): 178-180.
- [2] 唐浩, 熊丽君, 黄沈发, 等. 农业面源污染防治研究现状与发展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(12): 107-112.
TANG Hao, XIONG Li-jun, HUANG Shen-fa, et al. Review on the characteristic and control measurements of agricultural non-point source pollution [J]. *Environment Science and Technology*, 2011, 34(12): 107-112.
- [3] 尹丽辉, 刘钦云, 谢可军, 等. 湖南省农业面源污染现状与防控对策[J]. 湖南农业科学, 2011(23): 61-64.
YIN Li-hui, LIU Qin-yun, XIE Ke-jun, et al. Status quo of agricultural non-point source pollution in hunan province and its control measures [J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2011(23): 61-64.
- [4] 赵兴敏, 王春玲, 董德明, 等. 重金属和有机氯农药在沈阳郊区农田土壤中的吸附和迁移[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1880-1887.
ZHAO Xing-min, WANG Chun-lin, DONG De-ming, et al. Sorption and transportation of heavy metals and organochlorine pesticides in agricultural soils from Shenyang suburb[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1880-1887.
- [5] 王心义, 赵明坤, 潘文维. 河南焦作市土壤有机氯农药污染状况调查[J]. 土壤通报, 2009, 40(2): 415-419.
WANG Xin-yi, ZHAO Ming-kun, PAN Wen-wei. Investigation on organochlorine pesticides (OCPs) pollution in soil from Jiaozuo in Henan Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(2): 415-419.
- [6] 王锡珍, 陆宏达. 阿维菌素对几种淡水水生动物的急性毒性作用[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(7): 593-597.
WANG Xi-zhen, LU Hong-da. Acute toxic effect of abamectin on fresh-water aquatic animals[J]. *Journal of Environment and Health*, 2009, 26(7): 593-597.

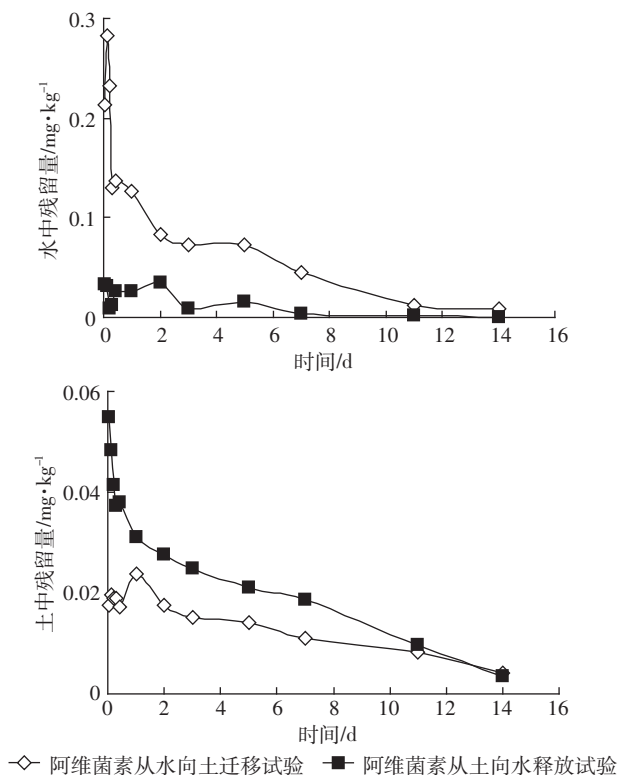


图3 阿维菌素在水土中的消解曲线

Figure 3 Degradation curves in paddy field soil and water of abamectin

- [7] 王成菊, 邱立红, 郑明奇, 等. 阿维菌素及其混配制剂对蜜蜂的安全性评价[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 229–231.
WANG Cheng-ju, QIU Li-hong, ZHENG Ming-qi, et al. Safety evaluation of abamectin and its mixtures to honey bees[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 229–231.
- [8] WANG Hai, WANG Zi-jian, LIU Su-ying, et al. Rapid method for multi-residue determination of avermectins in bovine liver using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, 82: 395–398.
- [9] Borges J H, Ravelo-Pérez L M, Hernández-Suárez E M, et al. Determination of abamectin residues in avocados by microwave-assisted extraction and HPLC with fluorescence detection[J]. *Chromatographia*, 2008, 67(1): 69–75.
- [10] 赵 莉, 谢显传, 占绣萍. 高效液相色谱-荧光法同时检测蔬菜中阿维菌素甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和伊维菌素的多残留量[J]. 中国农业科学, 2010, 43(16): 3467–3472.
ZHAO Li, XIE Xian-chuan, ZHAN Xiu-ping. Multi-residues determination of abamectin, emamectin benzoate and ivermectin in vegetables by HPLC-FD[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(16): 3467–3472.
- [11] 谢显传, 张少华, 王冬生. 等. 阿维菌素土壤吸附特性研究[J]. 中国农业科学, 2007, 40(9): 1959–1963.
XIE Xian-chuan, ZHANG Shao-hua, WANG Dong-sheng, et al. Adsorption of abamectin in soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(9): 1959–1963.
- [12] 张 卫, 林匡飞, 蔡兰坤. 等. 阿维菌素在不同类型土壤中的吸附研究[J]. 生态环境, 2006, 15(1): 37–39.
ZHANG Wei, LIN Kuang-fei, CAI Lan-kun, et al. Study on the adsorption of abamectin in soils[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(1): 37–39.
- [13] Dyson J S, Beulke S, Brown C D, et al. Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications[J]. *Journal of Environ Qual*, 2002, 31: 613–618.
- [14] Si Y B, Takagi K, Iwasaki A, et al. Adsorption, desorption and dissipation of metolachlor in surface and subsurface soils[J]. *Pest Manag Sci*, 2009, 65: 956–962.
- [15] 郭 敏, 石利利, 吴文铸. 等. 虱螨脲在土壤中的降解、吸附和移动特性[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(6): 1121–1125.
GUO Ming, SHI Li-li, WU Wen-zhu, et al. Degradation, adsorption and mobility of lufenuron in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(6): 1121–1125.
- [16] Selim H M, Jeong C Y, Elbana T A. Transport of imidacloprid in soils: Miscible displacement experiments[J]. *Soil Science*, 2010, 175(8): 375–381.
- [17] 张 冲, 葛 峰, 单正军. 等. 五种土壤吸附啉乙醇特性的研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(1): 84–89.
ZHANG Chong, GE Feng, SHAN Zheng-jun, et al. Adsorption characteristics of olaquinox by five soils[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(1): 84–89.