

5种新烟碱类农药在农田土壤中的吸附和淋溶行为

胡传鹤, 李永涛, 尚梦如, 陈欣敏, 田卓迅, 林学明

引用本文:

胡传鹤, 李永涛, 尚梦如, 陈欣敏, 田卓迅, 林学明. 5种新烟碱类农药在农田土壤中的吸附和淋溶行为[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 539–546.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0023>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溴氰虫酰胺在土壤中的吸附特性

郭南, 吕珍珍, 周雨杭, 曹战文, 梁爽, 侯志广, 逯忠斌

农业环境科学学报. 2022, 41(8): 1750–1757 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0081>

全氟烷基酸类在土壤中的吸附解吸及淋溶行为研究

兰仲蕙, 周萌, 姚义鸣, 孙红文

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1884–1894 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1714>

季胺盐化合物在水稻土中的吸附与淋溶行为

王雄科, 向垒, 郑美洁, 莫测辉, 李彦文, 赵海明, 蔡全英, 李慧

农业环境科学学报. 2015(6): 1115–1120 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.06.014>

黄腐酸改性膨润土对氮素淋失和氮肥利用率的影响

孔柏舒, 焦树英, 李永强, 沈玉文, 李焯, 张子胥, 付春雨

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2371–2379 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0838>

2009—2019年红壤典型区水稻土有机碳组分库时空变化

王玺洋, 李亮, 李晓晖, 辛在军, 何石福, 孙小艳

农业环境科学学报. 2023, 42(3): 589–598 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0745>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

胡传鹤, 李永涛, 尚梦如, 等. 5种新烟碱类农药在农田土壤中的吸附和淋溶行为[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 539–546.

HU C H, LI Y T, SHANG M R, et al. Adsorption and leaching behavior of five neonicotinoid pesticides in farmland soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(3): 539–546.

5种新烟碱类农药在农田土壤中的吸附和淋溶行为

胡传鹤¹, 李永涛^{1,2}, 尚梦如², 陈欣敏², 田卓迅², 林学明^{2*}

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710000; 2. 华南农业大学资源与环境学院, 广州 510000)

摘要:为探究新烟碱类农药在农田土壤中的吸附、淋溶行为,于2022年4—8月,采用振荡平衡法和土柱淋溶法,以吡虫啉等5种新烟碱类农药为代表,在广东省河源市灯塔盆地国家现代农业示范区中选取3种不同类型土壤(红壤土、水稻土、潮土)开展试验。结果表明:5种新烟碱类农药在3种土壤中的 K_d 值(土壤吸附系数)范围为红壤土 $0.33\sim 0.86\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、水稻土 $1.47\sim 3.21\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、潮土 $0.63\sim 1.47\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; K_{oc} 值(土壤吸附常数)范围为红壤土 $36.67\sim 95.56\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、水稻土 $81.64\sim 178.37\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、潮土 $52.56\sim 122.51\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; ΔG 值(土壤吸附自由能)范围为红壤土 $-8.76\sim -11.10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、水稻土 $-10.71\sim -12.61\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、潮土 $-9.64\sim -11.70\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。5种新烟碱类农药在3种不同类型土壤中的吸附性属于难吸附,且为自发的物理吸附。土壤有机质含量($r=0.772\ 8\sim 0.996\ 3$)和土壤黏粒含量($r=0.734\ 5\sim 0.963\ 4$)是对农药吸附过程影响最为显著的土壤理化指标。5种新烟碱类农药在3种土壤的20~30 cm淋溶层及淋出液中的质量百分比范围为红壤土 $73.8\%\sim 87.4\%$ 、水稻土 $1.3\%\sim 62.3\%$ 、潮土 $10.5\%\sim 71.8\%$ 。5种新烟碱类农药在红壤土中的淋溶性属于易淋溶,在水稻土、潮土中的淋溶性属于可淋溶,土壤有机质含量越高,供试农药在土壤中越难淋溶。研究表明,5种新烟碱类农药在红壤土中难吸附、易淋溶,在水稻土与潮土中难吸附、可淋溶,5种新烟碱类农药会随降雨、灌溉等因素渗入土壤,对地下水造成潜在的污染。

关键词:新烟碱类农药; Freundlich方程; 吸附; 淋溶

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)03-0539-08 doi:10.11654/jaes.2023-0023

Adsorption and leaching behavior of five neonicotinoid pesticides in farmland soil

HU Chuanhe¹, LI Yongtao^{1,2}, SHANG Mengru², CHEN Xinmin², TIAN Zhuoxun², LIN Xueming^{2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710000, China; 2. School of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510000, China)

Abstract: To explore the adsorption and leaching behavior of neonicotinoid pesticides in farmland soil, the adsorption and leaching process of five types of neonicotinoid pesticides such as furosemide in three different types of soil in the National Modern Agriculture Demonstration Zone, Dengtu Basin, Heyuan City, Guangdong Province, were studied from April to August 2022 using the oscillation balance and soil column leaching methods. The results showed that the K_d (soil adsorption coefficient) values of the five neonicotinoid pesticides in the three types of soil varied in the following range: red soil ($0.33\sim 0.86\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$), paddy soil ($1.47\sim 3.21\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$), and moisture soil ($0.63\sim 1.47\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$); the K_{oc} (soil adsorption constant) values varied in the following range: red soil ($36.67\sim 95.56\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$), paddy soil ($81.64\sim 178.37\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$), and moisture soil ($52.56\sim 122.51\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$); ΔG (free energy of soil adsorption) varied in the following range: red soil ($-8.76\sim -11.10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), paddy soil ($-10.71\sim -12.61\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), and moisture soil ($-9.64\sim -11.70\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Five neonicotinoid

收稿日期: 2023-01-12 录用日期: 2023-02-24

作者简介: 胡传鹤(1997—),男,山东济宁人,硕士研究生,从事农田面源污染防治研究。E-mail: 18353786370@163.com

*通信作者: 林学明 E-mail: xm.lin@scau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41907104, U1901601); 广东省科技计划项目(2022B0202160007)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41907104, U1901601); Science and Technology Planning Project of Guangdong Province of China (2022B0202160007)

pesticides were difficult to adsorb in the three types of soil, and this process was spontaneous physical adsorption. Soil organic matter content ($r=0.772\ 8-0.996\ 3$) and clay content ($r=0.734\ 5-0.963\ 4$) were the most significant soil physical and chemical parameters influencing the adsorption process. The R_3+R_4 (mass percentage of pesticide in 20 cm to 30 cm sections and leaching solution) value of neonicotinoid pesticides in the three types of soils ranged as follows: red soil (73.8%–87.4%), paddy soil (1.3%–62.3%), and moisture soil (10.5%–71.8%). The five types of neonicotinoid pesticides were difficult to adsorb and easy to leach in red soil, but difficult to adsorb and leachable in paddy soil and moisture soil. The increase of soil organic matter content significantly inhibited the leaching process. The study shows that the five types of neonicotinoid insecticides are difficult to adsorb and easy to dissolve in red loam, and will penetrate into the soil with rainfall, irrigation and other factors, causing potential pollution of groundwater.

Keywords: neonicotinoid pesticides; Freundlich equation; adsorption; leaching

新烟碱类农药被广泛用于农业种植、植物保护、园艺等种苗管理过程中对无脊椎害虫的防控^[1]。新烟碱类农药作为一类神经活性农药,对无脊椎害虫具有极高的致死性,而对哺乳动物和生态环境的毒性较低,且在植物根部具有内吸性等一系列特点^[2]。近5年来,新烟碱类农药的市场份额已突破25%,已成为全球使用最广泛的农药之一^[3]。

土壤是包括吸附、脱附、淋溶、降解、吸收、挥发等环境归趋过程的新烟碱类农药的集中储存地。新烟碱类农药挥发性弱,在大气中的含量极低。植物根部对新烟碱类农药的吸收率不足28%,其余大部分农药会存在于土壤中,造成残留风险。该类农药在水中的溶解度高,土壤中的农药很容易因为周围环境因素的改变而脱附到地下水中,并向其他环境介质迁移^[4-5]。存在于环境介质中的农药,会引起非靶标昆虫的死亡^[6],进而引起食虫鸟类的减少^[7],甚至会导致食物链、生态系统被破坏^[8-10]。另外,新烟碱类农药对人体也具有一定的潜在危害^[11]。

目前,国内外学者对新烟碱类农药在土壤中迁移行为研究的方法有振荡平衡法、土壤薄层层析法、土柱淋溶法等^[7-10],但研究仅针对于某种特定农药,而少有学者同时将多种新烟碱类农药在土壤中的迁移行为进行对比研究。因此本研究参照《化学农药环境安全评价试验准则》,综合考虑呋喃型烟碱、硫代烟碱、氯代烟碱等众多新烟碱类农药后,选取了杀虫谱广、使用量大、溶解度差异大的5种供试农药——呋虫胺、噻虫胺、噻虫啉、噻虫嗪、吡虫啉。试验探究了5种农药在红壤土、水稻土、潮土中的吸附和淋溶特性,并讨论了农药水溶性、土壤理化性质对吸附和淋溶的影响,旨在完善新烟碱类农药在土壤环境中迁移特征的研究,为新烟碱类农药引发的土壤和地下水污染防治提供参考依据。

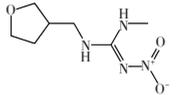
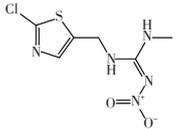
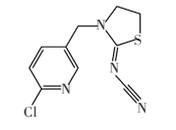
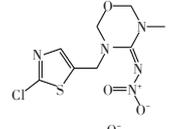
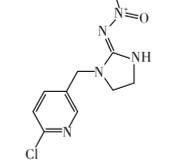
1 材料与方 法

1.1 试验材料

5种供试农药由上海麦克林生化科技有限公司提供,农药基本信息见表1。

表1 农药基本信息

Table 1 Basic information of pesticides

通用名 Common name	分子式 Molecular formula	分子量 Formula weight	纯度(质量分数) Purity/%	溶解度 Solubility (20 °C)/ (mg·L ⁻¹)	结构式 Structure formula
呋虫胺	C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃	202.21	96	4×10 ⁴	
噻虫胺	C ₆ H ₈ ClN ₃ O ₂ S	249.68	97	327	
噻虫啉	C ₁₀ H ₆ ClN ₄ S	252.72	95	185	
噻虫嗪	C ₈ H ₁₀ ClN ₃ O ₃ S	291.71	95	4.1×10 ³	
吡虫啉	C ₉ H ₁₀ ClN ₃ O ₂	255.66	97	510	

供试土壤取自广东省河源市国家现代农业示范区田间0~30 cm的耕作层,土样风干、研磨后过0.25 mm筛,室温下保存。土样理化性质见表2。

主要仪器设备:高效液相色谱仪(1260 Infinity

表2 土壤理化性质

Table 2 Soil physicochemical properties

土壤 Soil	pH	有机质含量 OM/(g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC/ [cmol(+).kg ⁻¹]	黏粒含量 Clay (<0.002 mm)/%
红壤土	5.1	9.61	11.26	17.6
水稻土	6.4	18.94	16.84	19.9
潮土	7.5	12.23	19.74	14.3

II, Agilent, 德国); 恒温振荡器(Excelsa E24R); 高速离心机(Eppendorf 5424R); 旋转蒸发仪(Rotavapor R-210); 氮吹仪(Auto science); 蠕动泵(Cole-parmer)。

主要试剂: 乙腈、甲醇均为色谱纯; 丙酮、乙酸乙酯、氯化钙、氯化钠均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤吸附试验

称取 10 g(准确至 0.01 g) 土壤放置在 500 mL 具塞式锥形瓶内, 加入 100 mL 特定浓度的农药水溶液(含有 0.01 mol·L⁻¹ 氯化钙), 在 25 °C 下振摇 48 h, 使其达到均衡状态, 即得到土壤悬浊物。以 8 000 r·min⁻¹ 的转速离心 15 min, 吸取 80% 的上清液(40 mL) 通过 0.45 μm 滤膜, 然后用高效液相色谱仪进行分析。同时, 将未加土壤及供试物的水溶液与加入土壤不加供试物的水溶液样品作为对照。

1.2.2 土壤淋溶试验

将 800.0 g(精确到 0.1 g) 过 2 mm 筛的土壤放置于直径 10 cm 的塑料管中, 制作成 30 cm 高的土柱, 然后将 0.01 mol·L⁻¹ 的氯化钙溶液从底部向上渗透至顶部。在试验之前, 通过引力作用将过剩的水分过滤掉。在 20 °C 避光环境下, 向土柱顶层加入 0.5 cm 高的硅砂粉, 将 0.1 mg 供试农药样品放入到 10 g 供试土壤中进行搅拌, 然后均匀覆盖在硅砂粉层上。模拟人工降水(含 0.01 mol·L⁻¹ 氯化钙介质), 以 100 mm·d⁻¹ 的降水强度进行淋洗, 12 h 后, 采集淋出液。淋洗完成后, 将土柱从塑料管中剥离, 按高度将其平均切割

为 3 份, 每份高 10 cm。采用高效液相色谱法, 对淋出液及每一层土壤进行检测。

1.2.3 测定方法

淋出液样品: 用 50 mL 量筒准确取 40 mL 淋出液置于 150 mL 锥形瓶内, 加入少量氯化钠并摇晃至其完全溶解。将样品转移至 250 mL 分液漏斗中, 加入 20 mL 乙酸乙酯溶液进行萃取, 分离有机相, 重复上述萃取操作一次。将两次乙酸乙酯萃取相合并后置于旋转蒸发仪上蒸至近干, 用甲醇将其定容至 2 mL, 过 0.45 μm 滤膜, 用高效液相色谱仪进行检测。

土样样品: 用天平准确称取 10.0 g(精确到 0.1 g) 供试土壤至 150 mL 锥形瓶内, 并加入 50 mL 乙腈(或丙酮)溶液。将锥形瓶放置到恒温振荡器中, 20 °C 下恒温振荡(50 r·min⁻¹) 30 min。样品取出后, 用高速离心机离心(8 000 r·min⁻¹) 15 min, 待离心结束后将样品上清液过滤至锥形瓶中, 剩余土壤滤渣再次加入 50 mL 乙腈(或丙酮)溶液, 重复上述操作一次。将两次操作得到的上清液合并后置于旋转蒸发仪上将乙腈蒸发至近干, 剩余液体转移到 250 mL 分液漏斗中, 加少量氯化钠, 用 30 mL 乙酸乙酯溶液萃取, 分离有机相, 重复该萃取操作一次。将两次乙酸乙酯萃取相合并后置于旋转蒸发仪上蒸发至近干, 用甲醇定容至 2 mL, 过 0.45 μm 滤膜, 用高效液相色谱仪进行检测。

高效液相色谱测定采用 Eclipse XDB-C18 色谱柱(4.6 nm×150 nm, 3.5 μm), 其他测定条件见表 3。

1.2.4 质量控制

淋出液样品、土壤样品添加水平分别为 0.5~5.0 mg·L⁻¹ 和 0.1~10.0 mg·kg⁻¹, 其平均回收率、相对标准偏差(RSD)和检出限见表 4。

2 结果与分析

2.1 农药的吸附行为

农药吸附作用是指农药被吸附在土壤中的能力, 是评价农药环境行为的一个重要指标。土壤对新烟

表3 高效液相色谱测定条件

Table 3 High performance liquid chromatography determination conditions

农药 Pesticide	流动相体积比 Volume ratio	流速 Current velocity/(mL·min ⁻¹)	进样量 Sample size/μL	检测波长 Wavelength/nm	柱温 Column temperature/°C	保留时间 Retention time/min
呋虫胺	甲醇:水=20:80	1.0	20	270	30	7.30
噻虫胺	乙腈:水=30:70	1.0	10	265	30	5.30
噻虫啉	乙腈:水=40:60	1.0	10	242	25	5.62
噻虫嗪	乙腈:水=70:30	1.0	20	254	25	5.14
吡虫啉	乙腈:水=20:80	1.0	10	270	30	12.10

表4 样品质量控制
Table 4 Sample quality control

样品类型 Sample type	添加水平 Add level	平均回收率 Average recovery rate/%	相对标准偏差 Relative standard deviation/%	检出限 Detection limit
淋出液样品	0.5~5.0 mg·L ⁻¹	97.1~98.9	0.11~4.30	0.005 mg·L ⁻¹
土壤样品	0.1~10.0 mg·kg ⁻¹	71.6~89.4	0.69~5.98	0.01 mg·kg ⁻¹

碱类农药的吸附主要受土壤结构特性、成分与类型、pH、温度、含水量等因素的影响^[12-13]。

2.1.1 农药性质对吸附的影响

采用Freundlich方程对5种新烟碱类农药的吸附动力学拟合,其公式为:

$$C_s = K_d \times C_e^{1/n}$$

式中: C_s 为土壤对农药的吸附量,mg·kg⁻¹; C_e 为农药在溶液中的平衡浓度,mg·L⁻¹; K_d 为土壤吸附系数,mL·g⁻¹; n 为常数。

方程拟合结果如表5所示。

K_d 通常表示土壤对农药的吸附强度,其数值越大,土壤对农药的吸附量越大。从表5可以看出,河源红壤对5种新烟碱类农药的吸附性从强到弱依次为噻虫啉(0.86 mL·g⁻¹)、噻虫胺(0.67 mL·g⁻¹)、吡虫啉(0.51 mL·g⁻¹)、噻虫嗪(0.46 mL·g⁻¹)和呋虫胺(0.33 mL·g⁻¹);河源水稻土对5种新烟碱类农药的吸附性

从强到弱依次为噻虫啉(3.21 mL·g⁻¹)、吡虫啉(2.54 mL·g⁻¹)、噻虫胺(2.01 mL·g⁻¹)、噻虫嗪(1.94 mL·g⁻¹)和呋虫胺(1.47 mL·g⁻¹);河源潮土对5种新烟碱类农药的吸附性从强到弱依次为噻虫胺(1.47 mL·g⁻¹)、噻虫啉(1.36 mL·g⁻¹)、吡虫啉(1.16 mL·g⁻¹)、噻虫嗪(0.96 mL·g⁻¹)、呋虫胺(0.63 mL·g⁻¹)。20℃时,5种新烟碱类农药的溶解度由小到大依次为噻虫啉(185 mL·g⁻¹)、噻虫胺(327 mL·g⁻¹)、吡虫啉(510 mL·g⁻¹)、噻虫嗪(4.1×10³ mL·g⁻¹)和呋虫胺(4×10⁴ mL·g⁻¹)。上述结果表明,新烟碱类农药的溶解度越小,土壤对其吸附性越强。

$$K_{oc} = K_d / OC \times 100$$

式中: K_{oc} 为以有机碳含量来表示的土壤的吸附常数,mL·g⁻¹; OC 为土壤有机碳含量,%。

将 K_d 转化为 K_{oc} 的结果见表6,可以看出河源红壤土、水稻土和潮土对5种新烟碱类农药 K_{oc} 的强弱次序

表5 Freundlich方程拟合供试农药的吸附动力学结果

Table 5 The adsorption kinetics of the test insecticides using the Freundlich equation

土壤 Soil	方程及R ² Equation and R ²	呋虫胺 Dinotefuran	噻虫胺 Clothianidin	噻虫啉 Thiazoline	噻虫嗪 Thiamethoxam	吡虫啉 Imidacloprid
红壤土	方程	$C_s = 0.33 \times C_e^{1.3712}$	$C_s = 0.67 \times C_e^{1.6742}$	$C_s = 0.86 \times C_e^{1.4579}$	$C_s = 0.46 \times C_e^{1.1143}$	$C_s = 0.51 \times C_e^{1.667}$
	R ²	0.963	0.991	0.984	0.971	0.956
水稻土	方程	$C_s = 1.47 \times C_e^{1.4321}$	$C_s = 2.01 \times C_e^{1.8645}$	$C_s = 3.21 \times C_e^{1.8372}$	$C_s = 1.94 \times C_e^{1.4321}$	$C_s = 2.54 \times C_e^{1.213}$
	R ²	0.922	0.945	0.923	0.989	0.971
潮土	方程	$C_s = 0.63 \times C_e^{1.1145}$	$C_s = 1.47 \times C_e^{1.4341}$	$C_s = 1.36 \times C_e^{1.5547}$	$C_s = 0.96 \times C_e^{1.2245}$	$C_s = 1.16 \times C_e^{1.345}$
	R ²	0.987	0.963	0.915	0.944	0.959

表6 农药 K_{oc} 与吸附自由能的关系

Table 6 Relationship between pesticide K_{oc} and absorption free energy

土壤 Soil	主要参数 Main parameter	呋虫胺 Dinotefuran	噻虫胺 Clothianidin	噻虫啉 Thiazoline	噻虫嗪 Thiamethoxam	吡虫啉 Imidacloprid
红壤土	$K_{oc}/(mL \cdot g^{-1})$	36.67	74.41	95.56	51.12	56.73
	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	-8.76	-10.49	-11.10	-9.57	-9.82
水稻土	$K_{oc}/(mL \cdot g^{-1})$	81.64	111.72	178.37	107.85	141.19
	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	-10.71	-11.48	-12.61	-11.39	-12.05
潮土	$K_{oc}/(mL \cdot g^{-1})$	52.56	122.51	113.34	80.00	96.73
	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	-9.64	-11.70	-11.51	-10.67	-11.13

与 K_d 的强弱次序相同。5种新烟碱类农药在3种土壤中的 K_{oc} 值的范围分别为呋虫胺 $36.67\sim 81.64\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、噻虫胺 $74.41\sim 122.51\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、噻虫啉 $95.56\sim 178.37\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、噻虫嗪 $51.12\sim 107.85\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、吡虫啉 $56.73\sim 141.19\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。各供试农药的 K_{oc} 值均在 $200\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下,根据《化学农药环境安全评价试验准则》,土壤对供试农药的吸附性为V级,说明5种新烟碱类农药在3种河源土壤中的吸附性都属于难吸附。

ΔG 为土壤吸附自由能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),其计算公式为:

$$\Delta G = -RT \ln K_{oc}$$

式中: R 为摩尔气体常数, $8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度。

当 $\Delta G < 40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,表明该吸附属于物理吸附;当 $\Delta G \geq 40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,表明该吸附属于化学吸附^[14]。5种新烟碱类农药在3种土壤中 ΔG 值的范围分别为呋虫胺 $-8.76\sim -10.71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、噻虫胺 $-10.49\sim -11.70\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、噻虫啉 $-11.10\sim -12.61\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、噻虫嗪 $-9.57\sim -11.39\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、吡虫啉 $-9.82\sim -12.05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见,5种新烟碱类农药在土壤中是一种自发的物理吸附过程,其施入土壤后不会与土壤组分发生化学反应而导致自身失活。

2.1.2 土壤特性与吸附常数的线性相关性

通过分析土壤中农药 K_d 与土壤物理化学特性之间的关系,不仅可以预测不同类型土壤对农药的吸附状况,而且还能揭示出土壤对农药吸附的主要影响因素。5种新烟碱类农药在3种土壤中的 K_d 与土壤的物理化学特性之间存在显著的相关性,其相关系数见表7。结果表明,土壤有机质含量与 K_d 的相关系数最大($r=0.772\ 8\sim 0.996\ 3$),其次是土壤黏粒含量($r=0.734\ 5\sim 0.963\ 4$),而土壤pH($r=0.514\ 6\sim 0.696\ 1$)和阳离子交换量($r=0.455\ 7\sim 0.687\ 4$)与 K_d 的相关系数相对较小。土壤有机质和土壤黏粒是影响新烟碱类农药吸附的最主要因素,土壤有机质含量和黏粒含量越大,土壤对新烟碱类农药的吸附性越强。

土壤对农药吸附与土壤的物理化学特性,特别是土壤质地、有机质含量密切相关。土壤中的有机物含

量越高,对非离子农药的吸附性就越强。有机物与农药的作用可以通过范德华力、疏水作用、氢键、配位交换、化学键等作用力来实现。提高黏粒含量可以提高农药的表面吸收率。因此,非离子型的烟碱类农药更容易受到有机质含量和土壤质地特性的影响^[15]。

pH和阳离子交换量对土壤的吸附能力也有一定的影响,其中pH对离子和有机酸类农药的作用更为显著^[16]。在试验土壤pH范围内,新烟碱类农药的性质比较稳定,因此pH对烟碱类农药吸附性能的影响并非最主要因素。作为非离子形式的农药,新烟碱类农药不能在溶液中形成阳离子,无法与土壤中的腐殖质发生阳离子吸附^[17],因此阳离子交换量对烟碱类农药吸附性能的影响也并非最大。

2.2 农药的淋溶行为

农药的淋溶是指农药随渗透水在土壤中沿垂直方向向下运动的一种表现,是反映农药对环境影响的重要指标之一,通常以 R_i (各段土壤及淋出液中供试物的含量,%)来表示。水溶性、挥发性、剂型、用量是影响农药在土壤中淋溶的重要因素,本研究主要讨论新烟碱类农药水溶性对淋溶的影响。

2.2.1 农药性质对淋溶的影响

5种新烟碱类农药在3个不同土层中的分布状况如表8所示。在300 mL的淋出液中,5种新烟碱类农药在红壤土的浸出液中均有检出,且在淋出液(R_4)中含量最大;水稻土的淋出液中没有检测到噻虫胺、噻虫啉、吡虫啉;在潮土的淋出液中没有检测到噻虫啉。5种新烟碱类农药的垂直迁移最大距离都能达到20~30 cm(R_3),但在3种土壤中的最高含量分段情况存在差异。供试农药在红壤土中的最高含量是在 R_4 段;在水稻土中,噻虫胺、噻虫啉、吡虫啉最大含量分段在0~10 cm(R_1),呋虫胺、噻虫嗪最大含量分段在 R_4 段;在潮土中,噻虫胺、噻虫啉、吡虫啉的最大含量分段在10~20 cm(R_2),而呋虫胺和噻虫嗪的最大含量分段是在 R_4 段。上述结果表明:水溶性强的新烟碱类农药淋溶性强,容易渗入到土壤中,从而污染地下水。

表7 土壤特性与吸附系数(K_d)的线性相关性系数

Table 7 Linear correlation of soil characteristics and adsorption coefficients(K_d)

理化指标 Physicochemical property	呋虫胺 Dinotefuran	噻虫胺 Clothianidin	噻虫啉 Thiazoline	噻虫嗪 Thiamethoxam	吡虫啉 Imidacloprid
pH	0.514 6	0.687 2	0.614 3	0.657 8	0.696 1
有机质	0.772 8	0.996 3	0.994 6	0.878 9	0.911 7
阳离子交换量	0.455 7	0.554 2	0.687 4	0.574 2	0.564 1
黏粒	0.734 5	0.963 4	0.961 2	0.833 6	0.912 3

表8 3种土壤不同土层农药含量(%)

Table 8 Pesticide contents in different soil layers of the three soils (%)

土壤 Soil	土壤分段 Soil section	呋虫胺 Dinotefuran	噻虫胺 Clothianidin	噻虫啉 Thiazoline	噻虫嗪 Thiamethoxam	吡虫啉 Imidacloprid
红壤土	0~10 cm (R ₁)	1.3	4.7	6.4	1.6	5.9
	10~20 cm (R ₂)	11.3	14.3	19.8	13.9	17.6
	20~30 cm (R ₃)	23.1	29.8	26.7	23.0	22.9
	淋出液 (R ₄)	64.3	51.2	47.1	61.5	53.6
水稻土	0~10 cm (R ₁)	16.3	69.3	71.4	19.5	64.8
	10~20 cm (R ₂)	21.4	26.4	27.3	24.3	29.8
	20~30 cm (R ₃)	30.8	4.3	1.3	26.4	5.4
	淋出液 (R ₄)	31.5	0	0	29.8	0
潮土	0~10 cm (R ₁)	9.4	36.6	39.7	11.3	31.7
	10~20 cm (R ₂)	18.8	43.9	49.8	21.6	39.6
	20~30 cm (R ₃)	25.1	17.3	10.5	33.2	28.7
	淋出液 (R ₄)	46.7	2.2	0	33.9	3.4

2.2.2 土壤理化性质对淋溶的影响

土壤物理化学特性是影响农药淋溶的重要因素,而土壤物理、化学特性的不同对新烟碱类农药淋溶性的影响也存在一定的差异。本研究主要探讨了土壤有机质含量对淋溶的影响。

当 R₄段农药含量大于 50% 时,农药在土壤中的淋溶性为 I 级,农药淋溶性为易淋溶。当 R₃与 R₄段农药含量大于 50% 时,农药在土壤中的淋溶性为 II 级,农药淋溶性为可淋溶。在红壤土中易淋溶的农药为呋虫胺 (64.3%)、噻虫胺 (51.2%)、噻虫嗪 (61.5%) 和吡虫啉 (53.6%),可淋溶农药为噻虫啉 (47.1%);在水稻土中可淋溶的农药有呋虫胺 (62.3%) 和噻虫嗪 (56.2%);在潮土中可淋溶的农药有呋虫胺 (71.8%) 和噻虫嗪 (67.1%)。5 种新烟碱类农药在 3 种不同类型土壤中的淋溶性由强到弱顺序为:红壤土(有机质含量为 9.61 g·kg⁻¹)、潮土(12.23 g·kg⁻¹)、水稻土(18.94 g·kg⁻¹),表明土壤有机质含量越少,5 种新烟碱类农药的淋溶性越强。

3 讨论

水溶性是影响 5 种新烟碱类农药在土壤中迁移行为的主要因素。一般而言,新烟碱类农药的水溶性越强,土壤对其吸附性就越弱,其自身在土壤中的淋溶性就越强^[18]。除潮土中的噻虫啉外,其他多数新烟碱类农药基本符合这一规律。潮土中噻虫啉的水溶性最小,潮土对其吸附性却不是最强,原因可能与试验土壤的选取有关。

土壤中的有机质和矿物质含量都会影响土壤对

新烟碱类农药的吸附过程。有机质通常有着复杂的表面活性以及游离基、亲水基、疏水基等众多的官能团。5 种新烟碱类农药分子均为非离子极性分子,含有硝基、氮、硫、氯等极性基团、这些极性基团(尤其是硝基氧)容易与土壤中腐殖质羟基上的氢原子结合为氢键,进而被有机质吸附^[19]。当土壤有机质含量很少时,矿物质对新烟碱类农药的吸附才会起到主要作用。土壤矿物质的粒径越小,其表面积就越大,黏粒质量分数越高,单位体积土壤提供的表面吸附位点就越多,所以土壤对新烟碱类农药的吸附性就越强^[17-19]。土壤对农药的吸附性与农药在土壤中的淋溶性存在一定的影响。有机质含量高,土壤黏粒质量分数高,土壤对农药的吸附性能就强,这会大幅降低新烟碱类农药的迁移能力,使新烟碱类农药难以淋溶。依据本试验的土壤理化参数与 K_d 的线性相关性系数来看,土壤有机质含量和土壤黏粒质量分数是影响新烟碱类农药吸附的主要因素,且土壤有机质含量对吸附性的影响更显著。

土壤 pH 和土壤阳离子交换量对新烟碱类农药的迁移也有影响。土壤 pH 降低将导致有机质羧基质子化,利于水分子从土壤颗粒中分离,进而使土壤为新烟碱类农药提供更多的吸附点位。反之土壤 pH 升高将导致有机质羧基去质子化,不利于水分子从土壤颗粒中分离,进而使土壤为新烟碱类农药提供的吸附点位减少^[20]。土壤 pH 对新烟碱类农药吸附过程的影响相较于有机质含量更小。本研究结果也表明,pH 最小、有机质含量最少的红壤土对新烟碱类农药的吸附性不是最强;pH 相对较小、有机质含量最多的水稻

土,才是对新烟碱类农药吸附性最强的土壤。因此,土壤pH对新烟碱类农药的吸附性影响只是次要因素。对于离子型农药而言,当农药以离子形态存在时,其可与土壤中的矿物质和腐殖质发生阳离子吸附,而新烟碱类农药属于极性、非离子型、非挥发性农药,其在水中几乎不存在可电离的基团。故土壤阳离子交换量对5种新烟碱类农药的迁移行为影响最小。本试验的土壤理化参数与 K_d 的线性相关性系数也证实了这点。

另外,试验过程中还应该严格控制土壤温度、土壤含水率等变量^[21]。有研究表明,温度可以改变新烟碱类农药的水溶性和土壤表面吸附活性。一般来讲,温度升高,新烟碱类农药水溶性增强,土壤对其吸附性变弱。土壤含水率增加,将减少新烟碱类农药在土壤颗粒上的吸附点位,有利于新烟碱类农药分子的垂直运动。所以含水量高的土壤对新烟碱类农药的吸附性弱、淋溶性强^[20-21]。从目前国内外进展来看,土壤pH和温度对新烟碱类农药吸附的影响并不是线性的,但有关土壤pH和温度对新烟碱类农药吸附影响的最适值、临界值研究报道的较少,这为以后研究新烟碱类农药在土壤中的迁移特性提供了新思路。

4 结论

(1)河源红壤土、水稻土、潮土对5种新烟碱类农药的吸附可以用Freundlich方程拟合。5种新烟碱类农药的水溶性越低,土壤对其吸附性就越强。土壤对5种新烟碱类农药的吸附是自发的物理吸附,土壤中的化学成分不会与农药发生反应而使农药失活。

(2)河源土壤对5种新烟碱类农药的吸附性属于难吸附。3种土壤对5种新烟碱类农药的吸附性从强到弱依次为水稻土、潮土、红壤土。影响土壤吸附5种新烟碱类农药的主要因素是土壤有机质含量和土壤黏粒含量。

(3)5种新烟碱类农药在3种土壤中的淋溶性从强到弱依次为红壤土、潮土、水稻土。土壤有机质含量越少,5种新烟碱类农药在其中的淋溶性越强。

参考文献:

[1] 程浩森,成凌,朱腾义,等.新烟碱类农药在土壤中环境行为的研究进展[J].中国环境科学,2020,40(2):736-747. CHENG H M, CHENG L, ZHU T Y, et al. Research progress on environmental behaviors of neonicotinoids in the soil[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(2):736-747.

[2] 李田田,郑珊珊,王晶,等.新烟碱类农药的污染现状及转化行为研

究进展[J].生态毒理学报,2018,13(4):9-21. LI T T, ZHENG S S, WANG J, et al. A review on occurrence and transformation behaviors of neonicotinoid pesticides[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(4):9-21.

[3] 张敏恒,赵平,严秋旭,等.新烟碱类农药市场与环境影响[J].农药,2012,51(12):859-862. ZHANG M H, ZHAO P, YAN Q X, et al. The market and environmental impact of the neonicotinoid insecticides[J]. *Agrochemicals*, 2012, 51(12):859-862.

[4] ANDERSON J C, DUBETZ C, PALACE V P. Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: A literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505:409-422.

[5] EWERE E E, REICHEL T-BRUSHETT A, BENKENDORFF K. Impacts of neonicotinoids on molluscs: What we know and what we need to know[J]. *Toxics*, 2021, 9(2):21.

[6] HAN W C, TIAN Y, SHEN X M. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview[J]. *Chemosphere*, 2018, 192:59-65.

[7] ZHAO Y Y, YANG J W, REN J B, et al. Exposure level of neonicotinoid insecticides in the food chain and the evaluation of their human health impact and environmental risk: An overview[J]. *Sustainability*, 2020, 12(18):7523.

[8] FORISTER M L, COUSENS B, HARRISON J G, et al. Increasing neonicotinoid use and the declining butterfly fauna of lowland California[J]. *Biology Letters*, 2016, 12(8):20160475.

[9] 陈禹欣.环境农药残留的人体毒效应和修复技术综述[J].环境科学与技术,2020,43(11):180-187. CHEN Y X. Review of human toxic effects and remediation techniques for environmental pesticide residues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(11):180-187.

[10] HAN W, TIAN Y, SHEN X. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview[J]. *Chemosphere*, 2018, 192:59-65.

[11] ZHANG P, REN C, SUN H, et al. Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615:59-69.

[12] 张鹏,慕卫,刘峰,等.噻虫嗪在土壤中的吸附和淋溶特性[J].环境化学,2015,34(4):705-711. ZHANG P, MU W, LIU F, et al. Adsorption and leaching of thiamethoxam in soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(4):705-711.

[13] 鲁垠涛,薛宏慧,张士超,等.长江流域岸边土中OCPs的残留特征、来源及风险评估[J].中国环境科学,2019,39(9):3897-3904. LU Y T, XUE H H, ZHANG S C, et al. Residue characteristics, sources and risk assessment of organochlorine pesticides in riparian soils of the Yangtze River basin[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(9):3897-3904.

[14] LI Y, SU P, LI Y, et al. Adsorption-desorption and degradation of insecticides clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2018, 207:708-714.

[15] 谢慧,王军,杜晓敏,等.新农农药啶虫脒在三种典型土壤中的吸附与淋溶研究[J].土壤学报,2017,54(1):118-127. XIE H, WANG

- J, DU X M, et al. Adsorption and leaching of paichongding a new pesticide in three typical soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(1): 118-127.
- [16] MANDAL A, SINGH N, PURAKAYASTHA T J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 577:376-385.
- [17] BONMATIN, J M, NOOME D A, MORENO H, et al. A survey and risk assessment of neonicotinoids in water, soil and sediments of Belize[J]. *Environmental pollution*, 2019, 249:949-958.
- [18] ZHANG C, TIAN D, YI X H, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of five neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Pearl Rivers, south China[J]. *Chemosphere*, 2019, 217:437-446.
- [19] 刘娟, 张乃明. 噻虫嗪在农田土壤中环境行为的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(5):883-890. LIU J, ZHANG N M. A review on environmental behavior of thiamethoxam in farmland soils[J]. *Soils*, 2020, 52(5):883-890.
- [20] 邵翼飞, 张鹏, 刘爱菊. 生物炭对噻虫胺在土壤中吸附和降解的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11):2520-2527. SHAO Y F, ZHANG P, LIU A J. Effects of biochar on the adsorption and degradation of clothianidin in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11):2520-2527.
- [21] CHENG Y, DING J, XIE X C, et al. Validation and application of a 3-step sequential extraction method to investigate the fraction transformation of organic pollutants in aging soils: A case study of dechlorane plus[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(3):1325-1333.

(责任编辑:李丹)

