

◆ 环境与残留 ◆

莠灭净在不同土壤中的吸附行为研究

冯玉洁^{1,2}, 谢圣华¹, 梁延坡¹, 潘飞¹, 陈绵才¹, 曾东强^{2*}

(1. 海南省农业科学院 植物保护研究所, 海口 571100 2. 广西大学 农药与环境毒理研究所, 南宁 530004)

摘要:采用振荡平衡法分别对莠灭净在不同甘蔗种植区土壤中的吸附特性进行了比较研究。结果表明,莠灭净在四地土壤中的吸附等温曲线符合Freundlich方程,广西来宾、广西扶绥、广西武鸣蔗土对莠灭净的吸附等温线呈S型,安徽萧县蔗土吸附等温线呈L型,吸附常数分别为4.85, 4.00, 2.87, 0.77。莠灭净难以被土壤吸附,吸附能力与土壤有机质质量分数呈正相关。四地土壤对莠灭净吸附能力依次为广西来宾、广西扶绥、广西武鸣、安徽萧县。

关键词:莠灭净;土壤;吸附;Freundlich 方程;研究

中图分类号:TQ 450.1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.02.013

Study on Adsorption Behavior of Ametryn in Soils

FENG Yu-jie^{1,2}, XIE Sheng-hua¹, LIANG Yan-po¹, PAN Fei¹, CHEN Mian-cai¹, ZENG Dong-qiang^{2*}

(1. Institute of Plant Protection, Hainan Academy of Agricultural Science, Haikou 571100, China; 2. Institute of Pesticide & Environmental Toxicology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: In order to evaluate the environment safety of ametryn, the adsorption behavior of ametryn in four kinds of soil were studied by the batch equilibrium method. The results showed that ametryn was difficult to be adsorbed by soil, the adsorption isotherm curve in soils was described by the Freundlich model. The adsorption isotherms in Anhui Xiaoxian belonged to L-type, the others belonged to S-type, the adsorption constants (K_d) of Guangxi Laibin, Guangxi Fusui, Guangxi Wuming, Anhui Xiaoxian were 4.85, 4.00, 2.87, 0.77, respectively. Adsorption of ametryn was primarily related to the organic content in soil. The adsorbabilities of ametryn in soils followed the order of Guangxi Laibin, Guangxi Fusui, Guangxi Wuming, Anhui Xiaoxian.

Key words: ametryn; soil; adsorption; Freundlich equation; study

农药进入土壤环境后,会发生一系列迁移转化过程,影响农药的最终归宿和效应。其中土壤对农药的吸附是影响农药在水土体系中迁移转化和归宿的重要因素,也是评价农药生态环境安全的重要指标^[1-3]。目前,研究土壤吸附的方法主要有振荡平衡法、正辛醇/水分配系数法、土柱淋溶法。振荡平衡法是美国环保局(EPA)指定的获取吸附数据的可行方法,也是目前广泛采用的方法^[4]。该方法通过将一定质量的土壤加入至已知体积、已知浓度的农药水

溶液中,振荡至农药在两相中达到平衡后,通过离心使两相分离,再通过测定平衡时液相中农药含量来计算土壤吸附农药量,评价土壤对农药的吸附能力^[5]。研究表明,农药在土壤中的吸附主要受农药理化性质、土壤有机质及土壤质地等多种因素影响,其中,土壤有机质含量是影响农药吸附的一个重要因素^[6-8]。

莠灭净(ametryn)为三嗪类除草剂,能有效防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草,是目前甘蔗生产中

收稿日期:2016-10-25;修回日期:2016-11-15

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(201303031) 海南省省属科研院所技术开发研究专项(KYYS-2015-01) 海南省农业科学院农业科技創新专项经费(CXZX201602)

作者简介:冯玉洁(1986—),女,河南省新乡市人,硕士,主要从事农药环境行为等方面的研究。E-mail: fengyujie238@163.com

通讯作者:曾东强(1962—),男,博士,教授。研究方向:农药环境行为与毒理学研究。E-mail: zengdq550@163.com

常用除草剂之一^[9]。莠灭净在土壤环境中降解半衰期最长可达30 d,且较难降解,对蔗区的土壤及水体均存在较大的残留风险^[10-11]。土壤吸附行为是影响农药在土壤中沥滤和对地下水污染等的重要因素,目前尚未见到有关莠灭净在蔗区土壤中吸附行为的报道和研究。本研究参照《化学农药环境安全评价试验准则》^[12],采用振荡平衡法对莠灭净在四地蔗区土壤中的吸附行为进行比较研究,并对影响土壤吸附的因素进行分析,旨在为莠灭净的合理使用和评价其对地下水的潜在风险提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

Waters e2695型高效液相色谱仪带二极管阵列检测器(PDA),美国Waters科技有限公司;Agilent C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),美国安捷伦科技有限公司;Milli-Q超纯水仪,法国密里博有限公司;THZ-D台式恒温摇床,江苏金坛医疗仪器公司;TDZ5-WS多管架自动平衡离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司。

莠灭净原药(95%),广西化工研究院提供;甲醇、乙腈,均为色谱纯;冰醋酸、无水硫酸钠、无水氯化钙、无水硫酸镁,均为分析纯;0.01 mol/L氯化钙水溶液,称取1.110 g(精确至0.001 g)氯化钙置于1 L容量瓶中,以纯水定容。

土壤样品分别采自广西武鸣、广西扶绥、广西来宾、安徽萧县四地甘蔗种植区,理化性质见表1。

表1 供试土壤的基本理化性质

土壤采集地	质地	有机质质量分数/%	pH值	阳离子交换量/(cmol·kg ⁻¹)
广西武鸣	壤质黏土	9.25	6.41	16.64
广西来宾	壤土	10.01	6.13	17.23
广西扶绥	壤质黏土	8.54	6.17	18.93
安徽萧县	粉沙质壤土	8.94	7.21	15.31

1.2 溶液配制

称取莠灭净原药0.105 3 g于100 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容至100 mL,得1 000 mg/L标样储备液,避光低温保存。

取适量1 000 mg/L莠灭净标样储备液用0.01 mol/L氯化钙水溶液稀释,分别配制成0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg/L莠灭净-CaCl₂水溶液,避光低温保存。

1.3 土壤吸附试验方法

采用振荡平衡法进行土壤吸附试验。预试验结果表明,溶液(莠灭净-CaCl₂水溶液)与土壤质量比

为5:1时,四地土壤对莠灭净的吸附达到平衡(吸附率>25%)。

1.3.1 吸附动力学试验

在100 mL具塞三角瓶中分别加入5.0 g供试土壤,每个三角瓶中加入25 mL质量浓度为5.0 mg/L莠灭净-CaCl₂溶液,于(25±2)°C恒温振荡器中振荡。处理后1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 h取土壤悬浊液于4 800 r/min离心5 min,上清液过0.45 μm水相滤膜,液相色谱检测。

1.3.2 吸附等温线试验

在100 mL具塞三角瓶中分别加入5.0 g供试土壤,每个三角瓶中分别加入25 mL质量浓度为0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg/L莠灭净-CaCl₂水溶液,于(25±2)°C恒温振荡器中振荡24 h,取土壤悬浊液于4 800 r/min离心5 min,上清液过0.45 μm水相滤膜,液相色谱检测。

以上试验均重复3次,同时以未加土壤的莠灭净-CaCl₂水溶液与加入土壤未加莠灭净的0.01 mol/L CaCl₂水溶液为对照处理。

1.4 样品中莠灭净的检测方法

土壤中莠灭净的检测:称取5 g土样,置于50 mL离心管中,加入300 mg无水硫酸镁和10 mL乙腈,涡旋5 min后于4 800 r/min离心5 min,取上清液1~2 mL过0.22 μm有机滤膜,待测。

水样中莠灭净检测:取样品1~2 mL过0.22 μm水相滤膜,待HPLC检测。

液相色谱条件:Agilent C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相V(甲醇):V(0.1%乙酸水溶液)=70:30;流速为1 mL/min;柱温为25°C;进样体积为20 μL;PDA检测器检测波长为221 nm。在此条件下,莠灭净的保留时间约为6.28 min。

在上述色谱条件下,莠灭净在0.1~10 mg/L质量浓度范围内呈良好的线性关系,标准曲线方程为 $y=36.767x-0.1666$, R^2 为0.999 8。

土壤添加回收试验中,取5 g土壤空白样品,添加定量莠灭净,使添加质量分数分别为0.5, 1, 2 mg/kg,按照上述方法提取测定,每个浓度5次重复。结果表明,方法的平均回收率分别为76.2%、84.5%、86.2%,RSD分别为2.62%、1.75%、3.41%。莠灭净在土壤中的检出限为0.05 mg/kg。

用去离子水配制质量浓度为0.1, 0.5, 1 mg/L的莠灭净水样,过0.22 μm滤膜后,直接进样分析。3次重复的平均回收率分别为97.4%、93.8%、95.2%,RSD分别为0.84%、0.45%、2.41%。莠灭净在水中的

检出限为0.05 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 莠灭净在土壤中的吸附动力学特性

莠灭净在四地土壤中的吸附作用在8~12 h基本达到平衡。为确保吸附充分平衡,控制吸附时间为24 h。四地土壤对莠灭净的吸附能力由强到弱依次是广西扶绥、广西武鸣、广西来宾、安徽萧县,其平衡吸附率分别为38.02%、37.11%、35.87%和26.37%。吸附动力学过程见图1。

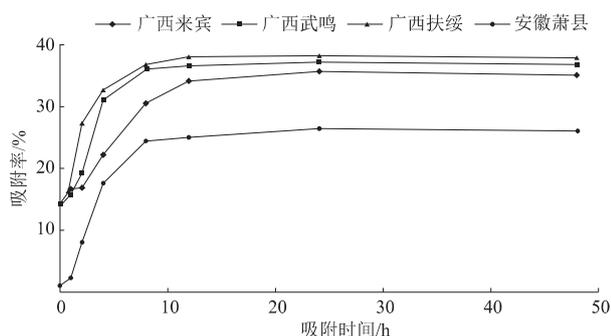


图1 莠灭净在四地土壤中的吸附动力学过程

2.2 莠灭净在土壤中的等温吸附特性

预试验表明,水土质量比5:1,吸附平衡时间为24 h时,土壤对莠灭净的吸附达到平衡(吸附率>25%)。采用Freundlich吸附等温方程进行拟合,吸附等温曲线参数见表2,吸附等温线见图2。

表2 莠灭净在四地土壤中的吸附等温曲线方程参数

供试土壤	吸附常数 K_d	经验常数 $1/n$	相关系数 R^2
广西来宾	4.85	1.05	0.954
广西扶绥	4.00	1.11	0.949
广西武鸣	2.84	1.41	0.850
安徽萧县	0.77	0.95	0.870

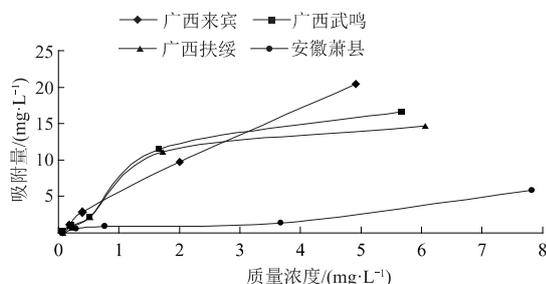


图2 莠灭净在四地土壤中的吸附等温线(25°C)

莠灭净在四地土壤中的吸附等温线符合Freundlich方程。根据农药土壤吸附特性等级划分,莠灭净在四地土壤中的 K_d 值均小于5,属于难吸附,其易在土壤中移动,可能会对地下水产生污染。四地

土壤对莠灭净吸附能力由大到小顺序为广西来宾、广西扶绥、广西武鸣、安徽萧县。广西来宾蔗土对莠灭净的吸附性相对较强,移动性较弱;安徽萧县蔗土对其吸附性相对较弱,移动性最强。

Freundlich吸附等温曲线的相关系数均在0.85以上,达到显著水平,可以用Freundlich吸附等温式来描述莠灭净在四地土壤中的吸附能力。广西来宾、广西扶绥和广西武鸣蔗土对莠灭净的吸附等温线均为S型,安徽萧县蔗土对莠灭净的吸附等温线呈L型。

2.3 土壤理化性质对莠灭净吸附的影响

将土壤pH值、土壤有机质质量分数、土壤阳离子交换量等土壤理化性质与莠灭净在蔗区土壤中的 K_d 值进行单因子回归分析,判断土壤理化性质对莠灭净在土壤中吸附的影响程度,结果见表3。

表3 吸附常数(K_d)与土壤理化性质的相关性

供试土壤性质	相关方程	相关系数
有机质含量	$y=1.7377x-0.2307$	0.8767
pH值	$y=-3.4071x+25.1920$	0.9355
阳离子交换量(CEC)	$y=0.9137x-12.4440$	0.6014

由表3可以看出:土壤吸附常数与土壤有机质的相关系数为0.8767,达到显著水平,土壤有机质质量分数越高,其对莠灭净的吸附能力越强。吸附常数 K_d 与土壤pH值呈负相关,相关系数为0.9355,达到显著水平,pH值越高,土壤对莠灭净的吸附能力越弱。这是因为在自然环境中,莠灭净大多呈离子状态,呈离子状态的量取决于介质的pH值^[13]。

3 结论

四地甘蔗种植区土壤对莠灭净的吸附均可采用Freundlich方程拟合。在四地土壤中,广西来宾蔗土对莠灭净的吸附性相对较强,安徽萧县蔗土对其吸附性相对最弱,移动性最强。莠灭净在四地土壤中均属于难吸附等级,易在土壤中移动,可能会对地下水产生污染。四地土壤对莠灭净的吸附能力与土壤有机质质量分数呈正相关。

参考文献

- [1] 刘维屏,季瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素——吸附、脱附[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1): 25-30.
- [2] 林玉锁,龚瑞忠,朱忠林. 农药与生态环境保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 7-8.

(下转第43页)

菌唑在小麦籽粒中的最终残留量均低于0.01 mg/kg, 均为未检出。

表2 灭菌唑在小麦植株中的残留消解动态试验结果

时间/d	辽宁省阜新市		河北省隆尧县	
	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%
0	0.256		0.562	
1	0.244	4.9	0.445	20.9
3	0.150	41.3	0.214	62.0
5	0.037	85.7	0.193	65.7
7	<0.02		0.175	68.8
14	<0.02		0.154	72.6
21	<0.02		0.123	78.2
30	<0.02		0.029	94.9
45	<0.02		0.036	93.7
回归方程	$C_t=0.323 6 e^{-0.383 7 t}$		$C_t=0.341 8 e^{-0.059 4 t}$	
R ²	0.888 0		0.839 0	
T _{1/2} /d	1.8		11.7	

表3 灭菌唑在小麦土壤中的残留消解动态试验结果

时间/d	辽宁省阜新市		河北省隆尧县	
	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%
0	0.545		0.898	
1	0.573	-5.2	1.263	-40.7
3	0.593	-8.9	0.753	16.1
5	0.605	-11.2	0.356	60.4
7	0.433	20.6	0.060	93.3
14	0.147	73.0	0.122	86.5
21	0.309	43.3	0.204	77.3
30	0.031	94.4	0.248	72.4
45	0.096	82.4	0.099	89.0
回归方程	$C_t=0.578 0 e^{-0.055 6 t}$		$C_t=0.490 4 e^{-0.039 6 t}$	
R ²	0.668 6		0.330 9	
T _{1/2} /d	12.5		17.5	

3 结论与讨论

灭菌唑在小麦植株上的残留消解半衰期: 辽宁为1.8 d、河北为11.7 d。灭菌唑在土壤中残留消解半衰期: 辽宁为12.5 d、河北为17.5 d。结果显示: 灭菌唑为易降解农药, 且在植株中的消解速率大于在土壤中的消解速率。

目前中国尚未制定灭菌唑在小麦中的最高残留限量标准。英国制定灭菌唑在玉米上的最高残留限量(MRL)为0.01 mg/kg, 日本制定灭菌唑在小麦上的最高残留限量(MRL)为0.05 mg/kg。参考日本制定的MRL值, 我国小麦中灭菌唑最高残留限量值推荐为0.05 mg/kg。从试验可以看出, 在文中用药剂量和方法下, 小麦中灭菌唑的最终残留量均低于0.05 mg/kg。25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂在推荐使用剂量和使用方法下, 对小麦安全。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticides Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 906.
- [2] 刘传德, 王培松, 王继秋, 等. 三唑类杀菌剂及其在小麦病害防治中的应用研究进展 [J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2005, 36 (1): 157-160.
- [3] 刘显辉. 28%灭菌唑悬浮种衣剂对玉米丝黑穗病防治效果试验 [J]. 黑龙江农业科学, 2015 (6): 46-47.
- [4] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

(责任编辑: 柏亚罗)

(上接第40页)

- [3] 吴文铸, 孔德洋, 郭敏, 等. 甲羧除草醚在土壤中的吸附和淋溶特性 [J]. 生态环境学报, 2012, 21 (12): 2013-2017.
- [4] 何华, 徐存华, 孙成, 等. 3种新型菊酯类卫生用药的吸附和解吸特性研究 [J]. 东南大学学报: 医学版, 2004, 23 (3): 163-166.
- [5] Moreau-Kervevan C, Mouvet C. Adsorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil Components [J]. Environ Qual, 1998, 27 (1): 46-53.
- [6] 孔德洋, 许静, 韩志华, 等. 七种农药在3种不同类型土壤中的吸附及淋溶特性 [J]. 农药学报, 2012, 14 (5): 545-550.
- [7] 许秀莹, 宋稳成, 王鸣华. 氟啶胺在土壤中的吸附解吸与淋溶特性 [J]. 中国环境科学, 2013, 33 (4): 669-673.
- [8] 姜蕾, 贾林贤, 林靖凌, 等. 土壤有机质、pH值和表面活性剂对杀菌剂戊菌唑在土壤中吸附与解吸行为的影响 [J]. 农药, 2015, 54

(12): 906-910.

- [9] 韦桥现, 廖世纯, 林健乾. 80%莠灭净防除蔗田杂草药效评价 [J]. 广西农业科学, 2006, 37 (5): 548-550.
- [10] 简秋, 郑尊涛, 宋稳成. 三元除草剂二甲四氯莠灭净除草率在甘蔗及土壤中的消解特性研究 [J]. 江西农业大学学报, 2015, 37 (5): 825-831.
- [11] 幸红星, 潘永波, 谢德芳. 莠灭净在甘蔗及土壤中的残留分析及消解动态 [J]. 农药, 2014, 53 (12): 909-911.
- [12] 中华人民共和国农业部. GB/T 31270.1—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第1部分: 土壤降解试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [13] 杨炜春. 几种典型有机污染物的环境行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.

(责任编辑: 柏亚罗)