

DOI: 10.11766/trxb201604200104

# 新农药哌虫啉在三种典型土壤中的吸附与淋溶研究\*

谢 慧<sup>1, 2</sup> 王 军<sup>1, 2†</sup> 杜晓敏<sup>1</sup> 李现旭<sup>1</sup> 刘 阳<sup>1</sup>

(1 山东农业大学资源与环境学院, 山东省高校农业环境重点实验室, 山东泰安 271018)

(2 土肥资源高效利用国家工程实验室, 山东农业大学资源与环境学院, 山东泰安 271018)

**摘 要** 应用振荡平衡法和柱淋洗法研究了哌虫啉在红壤、棕壤和黑土3种典型土壤中的吸附和淋溶特性, 并探讨了3种土壤改良剂对其淋溶的影响。结果表明: 哌虫啉在黑土、红壤和棕壤中的吸附平衡时间分别为12、12和9 h, 分配系数 $K_d$ 分别为23.16、11.24和4.68, 吸附常数 $K_f$ 分别为22.03、11.69和5.05,  $K_{oc}$ 值分别为1 619、2 094和495, 吸附自由能值分别为-16.96、-17.59和-14.02 kJ mol<sup>-1</sup>, Freundlich和线性等温吸附模型均能较好地描述哌虫啉在土壤中的吸附过程, 其吸附能力顺序分别为黑龙江黑土 > 福建红壤 > 山东棕壤。哌虫啉在3种供试土壤中淋溶性存在差异, 在棕壤中迁移性最强, 随着施药量的增加, 其淋出率也略有提高, 但3个不同水平施药量差异不显著。在黑土中迁移性最弱, 红壤和黑土中的哌虫啉残留量随着土壤深度的增加逐渐降低。土壤中添加0.5%的活性炭、腐殖酸和草炭能显著地降低农药哌虫啉在土壤中的淋溶性, 减少对地下水的污染风险。

**关键词** 新烟碱类杀虫剂; 哌虫啉; 吸附; 淋溶; 土壤改良剂

**中图分类号** X131.3 **文献标识码** A

哌虫啉为国内第一个新烟碱类杀虫剂创制品种, 化学名称为: 1-(6-氯吡啉-3-基)甲基)-5-丙氧基-7-甲基-8-硝基-1, 2, 3, 5, 6, 7-六氢咪唑 [1, 2-a] 吡啶, 由上海华东理工大学和江苏克胜集团股份有限公司于2008年联合开发, 主要用于防治同翅目害虫<sup>[1]</sup>。哌虫啉具有很好的内吸传导功能, 是替代吡虫啉和毒死蜱等防治稻、麦等作物的飞虱类害虫新农药<sup>[2-3]</sup>。在当今吡虫啉抗性不断增长的情况下, 哌虫啉将成为一个很有发展前途的新颖杀虫剂<sup>[4]</sup>。现有文献报道主要集中在噻虫啉和吡虫啉等新烟碱类杀虫剂在土壤环境中行为的研究<sup>[5-6]</sup>, 以及哌虫啉在谷物和土壤中的残留分析<sup>[7-8]</sup>和对植物毒性方面<sup>[9]</sup>的研究, 而

对于哌虫啉在土壤中的吸附和淋溶等环境行为的研究也具有十分重要的意义。

农药一旦进入土壤, 将与土壤接触发生吸附-解吸和淋溶作用。农药在土壤中的吸附-解吸被认为是农药在土壤中归宿的主要因素<sup>[10]</sup>, 它对农药在土壤中的化学、微生物降解、挥发及其淋溶等行为有着重要的影响<sup>[11]</sup>, 也是农药环境安全性评价的重要指标。一般认为土壤吸附农药的主要作用机理为: 离子交换吸附、配位体交换吸附、范德华力、疏水性结合、氢键结合和电荷转移<sup>[12-13]</sup>。农药的施用方式、施用用量及其理化性质影响农药在土壤中的移动, 土壤的理化性质会影响哌虫啉异构体在土壤中的降解和转移<sup>[14-15]</sup>。而土壤改良剂

\* 国家自然科学基金项目(41671321)、国家重点研发计划项目(2016YFD0800304)和山东农业大学青年创新基金(23816)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41671321), the National Key Research and Development Project of China (No. 2016YFD0800304), and the Science and Technology Innovation Foundation for Youth of Shandong Agricultural University (No. 23816)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: jwang@sdau.edu.cn

作者简介: 谢 慧(1973—), 女, 山东济宁人, 博士, 讲师, 主要从事农药残留与环境毒理方面的研究。E-mail: huixie@sdau.edu.cn

收稿日期: 2016-04-20; 收到修改稿日期: 2016-10-08; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2016-11-14

能有效地改善土壤理化性状, 已有许多研究集中于改良剂修复重金属污染土壤<sup>[16-17]</sup>。研究表明玉米芯生物炭作为土壤改良剂能提高2, 4-D在土壤中的吸附量, 降低其在土壤中的迁移性<sup>[18]</sup>; 草炭不仅能修复土壤中重金属污染<sup>[19]</sup>, 还对油田陈化油泥具有较好的修复效果, 并能提高土壤有机质浓度<sup>[20]</sup>。本研究选用通气透水性好、含有氨基酸、腐殖酸和氮磷钾等多种养分的草炭, 具有吸附多种有机污染物能力的腐殖酸<sup>[21-23]</sup>和活性炭3种土壤改良剂, 研究3种土壤改良剂对哌虫啉在不同类型土壤中的淋溶性。哌虫啉作为我国重要的农药创制品种, 研究其在土壤中的吸附和淋溶特性, 对预测其在土壤中的环境行为及污染状况具有重要意义。本研究采用振荡平衡法和土柱淋溶实验系统地研究了哌虫啉在3种典型土壤中的吸附行为和迁移规律及3种土壤改良剂对哌虫啉在不同类型土壤中的淋溶性影响, 为阐明哌虫啉在土壤中的迁移转化规律, 评价哌虫啉在土壤环境中的安全性, 促进合理施药与避免对地下水的污染提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

安捷伦Agilent 1100液相色谱仪(配紫外检测

器), QHZ-98B全温度振荡培养箱(太仓市华美生化仪器厂), TG16C/TG16高速离心机(英泰离心机), RE-52AA旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂), QSE-12固相萃取仪(北京国谱科技有限公司)。

哌虫啉为原药, 由江苏克胜集团提供, 纯度为93.30%。其余化学试剂均为分析纯。三种改良剂: 活性炭(分析纯, 上海联试化工试剂有限公司)、腐殖酸(生化试剂, 上海源叶生物科技有限公司)、自制草炭。

实验所用棕壤采自山东农业大学南校实验田, 根据中国土壤系统分类命名为普通筒育湿润淋溶土(Typic-Hapli-Udic Argosols)。红壤来自福建省南平武夷山市, 根据中国土壤系统分类命名为黏化富铝湿润富铁土(Argi-Allit-Udic Ferrosols); 黑土取自黑龙江省齐齐哈尔市, 根据中国土壤系统分类命名为黏化湿润均腐土(Argi-Udic Isohumosols)。采取表层土壤(0~20 cm), 土壤样品剔除其中的石块、植物枝叶等杂物, 自然风干, 研碎后过筛备用。土壤的基本理化性质如表1。

### 1.2 吸附动力学试验

称取10.00 g供试土壤(过60目筛), 加入采用0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 配制的哌虫啉溶液50 ml,

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the 3 tested soils

土壤 Soil	有机质 Organic matter (g kg <sup>-1</sup> )	全氮 Total nitrogen (g kg <sup>-1</sup> )	有效磷 Available phosphorus (mg kg <sup>-1</sup> )	速效钾 Readily available potassium (mg kg <sup>-1</sup> )	阳离子交换量 CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	最大持水量 Field maximum moisture capacity (%)	pH (H <sub>2</sub> O)	黏粒 Clay (%)	粉粒 Silt (%)	砂粒Sand (%)
棕壤 Brown soil	17.60	1.48	192.6	125.7	28.39	18.2	7.60	10.40	57.70	31.90
红壤 Red soil	9.62	0.49	57.18	97.56	12.71	20.4	5.41	17.12	39.90	42.98
黑土 Black soil	23.46	2.41	371.1	436.2	22.85	30.6	7.28	34.23	27.91	37.86

使溶液中哌虫啉浓度为2.0 mg L<sup>-1</sup>, 再加入少量氯化汞作为生物杀灭剂(100 mg L<sup>-1</sup>)。在振荡器上充分振荡, 转速为200 r min<sup>-1</sup>, 温度控制在(25 ± 0.1) °C。吸附时间设定 0、0.5、1、3、

5、7、9、12和14 h, 同时设置3个重复和两个对照(加药不加土, 加土不加药)。振荡完成后以9 000 r min<sup>-1</sup>的速度离心10 min, 每次振荡后取2 ml上层清液通过0.22 μm的水系滤膜过滤, 测定

水相中哌虫啉的浓度。同时计算分配系数 $K_d$ ：

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

式中， $C_e$ 为水相中哌虫啉浓度（ $\text{mg L}^{-1}$ ）； $C_s$ 为土壤中哌虫啉浓度（ $\text{mg kg}^{-1}$ ）。

哌虫啉在土壤中的吸附浓度 $C_s$ ，通过以下公式计算：

$$C_s = (C_0 - C_e) V / m$$

式中， $C_0$ 为对照水相中的农药浓度（ $\text{mg L}^{-1}$ ）； $C_e$ 为吸附平衡时水相中的农药浓度（ $\text{mg L}^{-1}$ ）； $V$ 为水相体积（L）； $m$ 为所加土壤质量（kg）。

### 1.3 吸附等温实验

分别设置5个哌虫啉浓度处理：0.05、0.1、0.5、2.0和5  $\text{mg L}^{-1}$ ，于25℃条件下恒温振荡由吸附动力学测定的平衡时间后，然后以9 000  $\text{r min}^{-1}$ 的速度离心10 min，上层清液通过0.22  $\mu\text{m}$ 的水系滤膜过滤，测定水相中哌虫啉的浓度（ $C_e$ ）。采用线性模型和Freundlich两种吸附等温方程式拟合求得分配系数 $K_d$ 与吸附常数 $K_f$ 。据此计算土壤有机碳吸附常数 $K_{OC}$ 、有机质吸附常数 $K_{OM}$ 及土壤对农药吸附的自由能变化 $\Delta G$ 。

$$K_{OC} = K_f / (OM / 1.724) \times 1\ 000$$

$$K_{OM} = \frac{K_f}{OM} \times 1\ 000$$

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

### 1.4 土柱淋溶实验设计

参照《化学农药环境安全评价试验准则》<sup>[24]</sup>制备淋溶土柱，黑土、红壤和棕壤容重分别为1.05、1.26和1.48  $\text{g cm}^{-3}$ ，称取1 400 g（准确至0.1 g）过2 mm筛的土壤，装于聚乙烯塑料管（内径8 cm、总长40 cm）中，制成30 cm高的土柱，土壤柱填充完毕后，由下至上利用0.01  $\text{mol L}^{-1}$ 氯化钙溶液反渗透法使土柱中水分达到饱和，赶走土柱中存在的空气。试验前，利用重力作用，滤去多余水分。在温度为（18~25℃， $\pm 2$ ℃）避光条件下，按照200  $\mu\text{g}$ （棕壤为100  $\mu\text{g}$ ）、250  $\mu\text{g}$ 和500  $\mu\text{g}$  3个不同水平施药量将农药哌虫啉均匀拌入10 g 3种不同类型的土壤中，然后让土壤均匀覆盖在土柱顶部，静置24 h使农药与土壤吸附达到平衡。试验开始时，土柱顶部覆盖0.5 cm厚石英砂，然后模拟降雨，用0.01  $\text{mol L}^{-1}$ 氯化钙溶液进行淋溶。淋溶时，利用输液器装置的调节阀控制氯化钙溶液的

流速（30  $\text{ml h}^{-1}$ ），使相当于300 ml降雨量的水在10 h内匀速地通过土壤柱，收集淋出液。淋洗完后，将土柱均匀分成0~10、10~20、20~30 cm 3段，首先测定每段土壤的总质量，混匀后分别测定各段土壤及淋出液中的哌虫啉含量，同时测定土壤含水量。每个处理设3个重复。

选定250  $\mu\text{g}$ 施药量一个施药水平，分别添加0.5%的活性炭、腐殖酸和草炭3种土壤改良剂后按同样的方法进行淋溶实验，每种土壤改良剂设置3个平行。

### 1.5 哌虫啉的前处理方法和测定条件

土壤中哌虫啉的前处理方法已经建立，参照文献[25]方法进行。哌虫啉残留量测定采用HPLC方法，条件为：色谱柱： $C_{18}$ 柱：5  $\mu\text{m}$ ，25 cm  $\times$  4.6 mm；流动相：乙腈：水=40：60（V/V）；流速：1.0  $\text{ml min}^{-1}$ ；检测波长：359 nm；柱温：30℃；进样：10  $\mu\text{l}$ 。

淋出液中哌虫啉浓度较低，采用SPE浓缩净化方法。SampliQ  $C_{18}$ 固相萃取小柱先用5 ml甲醇预淋小柱，再用5 ml蒸馏水预淋至干。将淋出液样品转移至柱中，采用SampliQ  $C_{18}$ 固相萃取小柱浓缩净化淋出液，用25 ml乙腈（每次加入5 ml）洗脱样品，小柱的流速为不超过1  $\text{ml min}^{-1}$ ，收集洗脱液，氮气吹干，用乙腈定容至10 ml刻度试管中，经0.22  $\mu\text{m}$ 有机相滤膜过滤后，用HPLC检测，测定条件同土壤样品。

### 1.6 数据处理和分析

各处理间的差异性采用SPSS 20.0数据统计软件进行方差分析，利用单因素方差分析（ANOVA）对各处理总体均数的差异进行显著性检验；图采用Sigmaplot 10.0绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 哌虫啉在不同类型土壤中的吸附

哌虫啉在3种土壤中的吸附动力学曲线如图1所示。采用线性模型和Freundlich等温吸附方程式对实验数据进行拟合，相关参数见表2。

由图1可知，哌虫啉在黑土、红壤和棕壤的吸附平衡时间分别为12、12和9 h。哌虫啉在黑土、红壤和棕壤中的分配系数（ $K_d$ ）分别为23.16、11.24和4.68（表2），说明哌虫啉在黑土介质中的

土壤-水体系中的分配作用最强, 在棕壤中最弱。

哌虫啉在黑土、红壤和棕壤中的吸附常数 $K_f$ 分别为22.03、11.69和5.05, 其吸附能力分别为黑龙江黑土 > 福建红壤 > 山东棕壤。通过吸附等温线, 可以了解土壤与农药哌虫啉之间的相互作用关系, 以及界面上吸附分子的状态。使用最广泛的吸附等温线类型为线性模型、Langmuir和Freundlich3种等温吸附模型, 大多数农药在土壤中的吸附符合Freundlich吸附等温式, 从两模型对吸附的拟合参数 $r$ 可见, Freundlich吸附模型和线性模型均能较好地描述哌虫啉在土壤中的吸附过程。

土壤有机碳吸附常数 $K_{oc}$ 作为评价土壤对有机物吸附能力的一个指标, 研究表明, 有机物在土壤

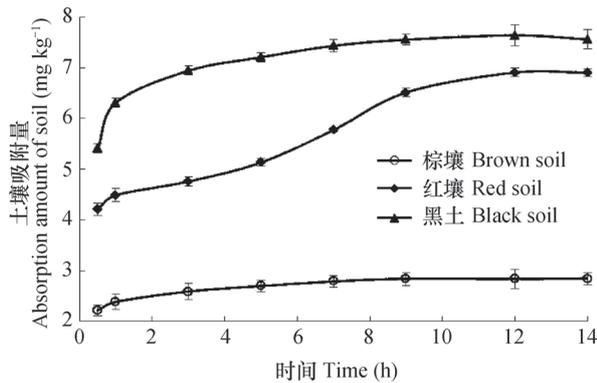


图1 哌虫啉在3种土壤中的吸附动力学 ( $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ )

Fig. 1 Adsorption dynamics of IPP  $2 \text{ mg L}^{-1}$  in concentration in the three soils

中的分配系数与有机质含量成正相关, 有机质对疏水性有机物的吸附起着主要的作用。土壤吸附自由能是反映土壤吸附性能的重要参数。本实验3种典型土壤对哌虫啉的有机碳吸附常数和吸附自由能如表3。

哌虫啉在本试验黑土、红壤和棕壤中的 $K_{oc}$ 值分别为1 619、2 094和495, 根据《化学农药环境安全评价试验准则》, 哌虫啉在供试土壤红壤和黑土中的吸附性较强, 在棕壤中吸附性较弱。供试土壤对哌虫啉吸附自由能值分别为-16.96、-17.59和-14.02  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 哌虫啉在3种土壤中的自由能绝对值均小于40  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 则可知哌虫啉在这3种土壤中属于物理性吸附, 物理性吸附的平衡速度较快, 吸附是可逆过程。

研究表明, 土壤有机质含量对农药在土壤中的吸附影响较大, 比如噻虫啉<sup>[26-27]</sup>、噻虫胺<sup>[27]</sup>、吡虫啉<sup>[28]</sup>、咪唑乙烟酸<sup>[29]</sup>、啶虫脒<sup>[30]</sup>和氟啶胺<sup>[31]</sup>吸附常数与土壤有机质含量呈显著正相关。但土壤的理化性质对烯啶虫胺在土壤中吸附的影响极小, 这是由于烯啶虫胺的水溶性极强(水溶解度达 $840 \text{ g L}^{-1}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ), 农药的水溶性成为影响其吸附性的主导因素<sup>[32]</sup>。而土壤对阿维菌素的吸附特性和土壤黏粒相关<sup>[33]</sup>。农药在土壤中的吸附影响因素主要是由农药理化性质和土壤有机质含量决定的, 而土壤pH、黏粒含量及其铁铝氧化物含量也影响农药在土壤中的吸附和迁移, 农药在土壤中的

表2 哌虫啉在3种土壤中的吸附模型参数

Table 2 Parameters of the adsorption models for IPP in the three soils ( $25^\circ\text{C}$ )

土壤类型 Soil type	线性模型Linear model			Freundlich吸附模型Freundlich model		
	拟合方程	$K_d$	$r$	$K_f$	$1/n$	$r$
棕壤Brown soil	$Y=4.678X+0.154$	4.68	0.997 9	5.05	1.022	0.951 3
红壤Red soil	$Y=11.24X+0.067$	11.24	0.998 5	11.69	0.988	0.996 5
黑土Black soil	$Y=23.16X+0.165$	23.16	0.989 9	22.03	0.875	0.989 4

表3 哌虫啉在3种土壤中的有机碳吸附常数和吸附自由能

Table 3  $K_{oc}$  and  $\Delta G$  of IPP in the three soils

土壤类型 Soil type	吸附常数 $K_f$	有机碳吸附常数 $K_{oc}$	有机质吸附常数 $K_{om}$	吸附自由能 $\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
棕壤Brown soil	5.05	495	287	-14.02
红壤Red soil	11.69	2 094	1 215	-17.59
黑土Black soil	22.03	1 619	939	-16.96

行为是所有理化性质综合作用的结果。而哌虫啉易溶于有机溶剂乙腈和土壤中的二氯甲烷,在水中溶解度较小 ( $0.61 \text{ g L}^{-1}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ), 哌虫啉的理化性质决定了其在土壤中的吸附和土壤有机质含量及土壤黏粒具有较强的相关性, 土壤有机质含量和黏粒含量最高的黑土吸附能力最强, 黏粒含量较高的红壤土吸附能力次之, 山东棕壤虽然有机质含量高于红壤, 但黏粒含量最低, 其对哌虫啉的吸附能力最弱。

## 2.2 施药量对哌虫啉在不同类型土壤中淋溶迁移的影响

施药量对哌虫啉在棕壤、红壤和黑土中淋溶迁移的影响如表4。

由表4可知, 哌虫啉在棕壤中随着施药量的增加, 其淋出率也略有提高, 但3个不同水平施药量差异不显著; 随着土壤深度的增加, 农药残留量逐渐降低, 说明哌虫啉在棕壤中具有一定的移动性, 但迁移性不强。施药量对哌虫啉在红壤和黑土中的

表4 施药量对哌虫啉在3种土壤中淋溶迁移的影响

Table 4 Effects of dosage on leaching of paichongding in the three soils

土壤类型 Soil type	土壤深度 Soil depth (cm)	100 $\mu\text{g}$ (棕壤) 或 200 $\mu\text{g}$		250 $\mu\text{g}$		500 $\mu\text{g}$	
		残留量 Residues ( $\mu\text{g}$ )	残留率 Percent (%)	残留量 Residues ( $\mu\text{g}$ )	残留率 Percent (%)	残留量 Residues ( $\mu\text{g}$ )	残留率 Percent (%)
棕壤 Brown soil	0~10	39.49 $\pm$ 4.23	39.49 $\pm$ 2.11	97.15 $\pm$ 6.58	38.86 $\pm$ 2.63	224.15 $\pm$ 10.56	44.83 $\pm$ 2.11
	10~20	17.99 $\pm$ 0.56	17.99 $\pm$ 0.28	44.27 $\pm$ 1.23	17.71 $\pm$ 0.49	87.80 $\pm$ 3.25	17.56 $\pm$ 0.65
	20~30	12.15 $\pm$ 0.17	12.15 $\pm$ 0.085	30.65 $\pm$ 0.35	12.26 $\pm$ 0.14	55.06 $\pm$ 4.26	11.01 $\pm$ 0.85
	淋出量 Leaching amount	16.69 $\pm$ 1.86	16.69 $\pm$ 0.93	41.90 $\pm$ 1.02	16.76 $\pm$ 0.41	84.30 $\pm$ 5.28	16.86 $\pm$ 1.06
红壤 Red soil	0~10	97.72 $\pm$ 2.05	48.86 $\pm$ 2.05	126.72 $\pm$ 5.15	50.69 $\pm$ 2.1	262.72 $\pm$ 8.93	52.54 $\pm$ 1.79
	10~20	29.16 $\pm$ 0.94	14.58 $\pm$ 0.94	31.02 $\pm$ 1.35	12.41 $\pm$ 0.5	65.47 $\pm$ 3.26	13.09 $\pm$ 0.65
	20~30	16.42 $\pm$ 0.25	8.21 $\pm$ 0.25	17.08 $\pm$ 0.82	6.83 $\pm$ 0.33	43.77 $\pm$ 1.95	8.75 $\pm$ 0.39
	淋出量 Leaching amount	23.10 $\pm$ 1.42	11.55 $\pm$ 1.42	30.05 $\pm$ 1.56	12.02 $\pm$ 0.62	67.60 $\pm$ 2.89	13.52 $\pm$ 0.58
黑土 Black soil	0~10	92.18 $\pm$ 10.28	46.09 $\pm$ 5.14	114.66 $\pm$ 12.38	45.86 $\pm$ 4.95	227.28 $\pm$ 16.78	45.46 $\pm$ 3.36
	10~20	42.18 $\pm$ 3.26	21.09 $\pm$ 1.63	49.66 $\pm$ 4.39	19.86 $\pm$ 1.76	89.03 $\pm$ 8.96	17.81 $\pm$ 1.79
	20~30	20.24 $\pm$ 1.56	10.12 $\pm$ 0.78	27.06 $\pm$ 2.06	10.83 $\pm$ 0.82	47.39 $\pm$ 4.26	9.48 $\pm$ 1.70
	淋出量 Leaching amount	17.96 $\pm$ 1.02	8.98 $\pm$ 0.51	22.10 $\pm$ 1.24	8.84 $\pm$ 0.49	46.75 $\pm$ 1.28	9.35 $\pm$ 0.51

淋出率影响也不大, 在所测试的3个施药量下, 仅有200  $\mu\text{g}$ 和500  $\mu\text{g}$ 施药处理在红壤中的淋出率差异显著 ( $p < 0.05$ ), 而黑土中的淋出率虽然随着施药量的增加略有变化, 但差异不显著。红壤和黑土中的哌虫啉残留量随着土壤深度的增加也逐渐降低, 但降低幅度不大, 说明哌虫啉在红壤和黑土中吸附性较强, 移动性较弱。

哌虫啉在3种供试土壤中淋溶性存在差异。其

在棕壤中易发生垂直方向的迁移, 其淋出液中哌虫啉含量高于其他两种土壤; 在黑土中垂直方向的迁移能力最弱, 其淋出液中哌虫啉含量低于其他两种土壤。棕壤、红壤和黑土中淋出液中哌虫啉所占总量的百分比分别为: 16.69%~16.86%、11.55%~13.52%、8.98%~9.35%。说明哌虫啉在棕壤中吸附性最弱, 迁移性最强; 在黑土中吸附性最强, 迁移性最弱, 本研究结果与前面吸附性研究

结论一致。

Kurwadkar等<sup>[6]</sup>研究了3种新烟碱类杀虫剂在葡萄园土壤中的淋溶性, 研究结果表明其淋溶性强弱和农药的水溶性有很强的相关性, 吡虫啉、噻虫嗪和呋虫胺在水中溶解度分别为610、4 100和39 830 mg L<sup>-1</sup>, 而淋溶性强弱为吡虫啉<噻虫嗪<呋虫胺, 即土壤类型相同的条件下, 水溶性越强, 淋溶性越强, 而吡虫啉在水中溶解度为610 mg L<sup>-1</sup> (20℃), 与吡虫啉相近, 属于水溶性较差的农药, 它在土壤中的淋溶性亦较小。本研究结论和文

献报道结果相符。虽然吡虫啉和吡虫啉均属于新烟碱类农药, 但是吡虫啉在土壤中的吸附主要是有机质的作用, 不是土壤黏粒的作用<sup>[34-35]</sup>, 吡虫啉在土壤中的吸附则和土壤黏粒含量具有较好的相关性。

### 2.3 土壤改良剂对吡虫啉在不同类型土壤中的淋溶性影响

加入土壤改良剂后, 吡虫啉在棕壤、红壤和黑土中的淋溶迁移结果如表5。

由表5可知, 3种类型土壤中添加土壤改良剂

表5 土壤改良剂对吡虫啉在3种土壤中淋溶迁移的影响

Table 5 Effects of soil amendments on leaching of paichongding in the three soils

土壤类型 Soil type	土壤深度 Soil depth (cm)	活性炭Activated carbon		腐殖酸Humic acid		草炭Peat	
		残留量 Residues (μg)	残留率 Percent (%)	残留量 Residues (μg)	残留率 Percent (%)	残留量 Residues (μg)	残留率 Percent (%)
棕壤 Brown soil	0~10	78.55 ± 6.78	31.42 ± 2.71	116.27 ± 10.26	46.51 ± 4.10	95.50 ± 10.06	38.20 ± 4.02
	10~20	25.66 ± 2.08	10.26 ± 0.83	35.59 ± 2.86	14.24 ± 1.14	42.66 ± 2.14	17.06 ± 0.86
	20~30	7.96 ± 0.86	3.18 ± 0.34	10.91 ± 0.62	4.36 ± 0.25	20.72 ± 0.65	8.29 ± 0.26
	淋出量 Leaching amount	10.63 ± 0.62	4.25 ± 0.25	31.40 ± 2.68	12.56 ± 1.07	34.73 ± 1.69	13.89 ± 0.68
红壤 Red soil	0~10	61.85 ± 5.67	24.74 ± 2.27	115.27 ± 8.87	46.11 ± 3.55	114.91 ± 7.87	45.96 ± 3.15
	10~20	32.16 ± 2.45	12.86 ± 0.98	39.31 ± 2.56	15.73 ± 1.02	38.68 ± 3.21	15.47 ± 1.28
	20~30	16.51 ± 0.99	6.6 ± 0.39	37.19 ± 2.21	14.87 ± 0.88	29.66 ± 2.57	11.86 ± 1.03
	淋出量 Leaching amount	—	0	21.58 ± 0.97	8.63 ± 0.39	23.40 ± 0.87	9.36 ± 0.35
黑土 Black soil	0~10	128.37 ± 2.65	51.35 ± 1.06	101.47 ± 3.28	40.59 ± 1.31	90.99 ± 4.19	36.40 ± 1.68
	10~20	31.93 ± 1.06	12.77 ± 0.42	58.38 ± 2.62	23.35 ± 1.05	57.49 ± 2.06	23.00 ± 0.82
	20~30	14.47 ± 0.86	5.79 ± 0.34	23.10 ± 1.38	9.24 ± 0.55	24.91 ± 2.02	9.96 ± 0.81
	淋出量 Leaching amount	—	—	12.80 ± 0.98	5.12 ± 0.39	19.03 ± 1.56	7.61 ± 0.62

—, 未检出Not detected

均能显著地影响吡虫啉的迁移性。在土壤中添加活性炭后不仅显著地降低了吡虫啉在土壤中的迁移性和淋出量, 而且降低了土壤中可提取态残留, 土壤中可提取态残留在3种土壤中分别降低了34.8%、36.79%和16.93%; 红壤和黑土中均未检出淋出量, 而棕壤中淋出量较未加活性炭的土壤也显著降低了74.6%。棕壤中添加0.5%的腐殖酸和草炭

后, 吡虫啉的淋出量分别减少了25.1%和17.1%, 红壤添加腐殖酸和草炭后, 吡虫啉的淋出量分别减少了29.7%和23.3%, 而黑土中添加相同量的腐殖酸和草炭后, 吡虫啉的淋出量分别减少了42.1%和27.6%。

土壤改良剂不仅影响土壤肥力和土壤的理化性质, 而且还影响污染物在土壤中的环境化学行为,

文献表明添加土壤改良剂能延阻污染物在土壤中的淋溶迁移<sup>[36-40]</sup>, 本研究结果表明土壤中添加0.5%的活性炭、腐殖酸和草炭均能显著地降低农药啶虫脒在土壤中的淋溶性, 减少对地下水的污染风险。

### 3 结 论

应用振荡平衡法研究了新烟碱类杀虫剂啶虫脒在红壤、棕壤和黑土中吸附特性。啶虫脒在黑土、红壤和棕壤中的吸附能力为黑龙江黑土 > 福建红壤 > 山东棕壤。Freundlich和线性等温吸附模型均能较好地描述啶虫脒在土壤中的吸附过程。啶虫脒的理化性质决定了其在土壤中的吸附和土壤有机质含量及其土壤黏粒具有较强的相关性。啶虫脒在3种供试土壤中淋溶性存在差异, 在棕壤中迁移性最强, 随着施药量的增加, 其淋出率也略有提高, 但3个不同水平施药量差异不显著; 在黑土中吸附性最强, 迁移性最弱, 红壤和黑土中的啶虫脒残留量随着土壤深度的增加也逐渐降低, 但降低幅度不大。土壤中添加0.5%的活性炭、腐殖酸和草炭能显著地降低农药啶虫脒在土壤中的淋溶性, 减少对地下水的污染风险。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 邵旭升. 顺式硝基烯类新烟碱类化合物结构多样性衍生及生物活性研究. 上海: 华东理工大学, 2009  
Shao X S. Research on chemical derivatizations and bioactivities of nitro-ketene neonicotinoids with *cis*-configuration (In Chinese). Shanghai: East China University of Science and Technology, 2009
- [ 2 ] Qin X, Chen Y, Zhang J. Toxic effects of Paichongding on brown planthopper, *Nilaparvata lugens* (Staal) (Homoptera: Delphacidae). *Journal of Entomological Science*, 2012, 47 (4): 297—308
- [ 3 ] Qin X W, Zhang J, Liu Q, et al. Sublethal effects of Paichongding on *Nilaparvata lugens* (Homoptera: Delphacidae). *Journal of Economic Entomology*, 2013, 106 (1): 10—15
- [ 4 ] 张敏恒, 赵平, 严秋旭, 等. 新烟碱类杀虫剂市场与环境影响. *农药*, 2012, 51 (12): 859—862  
Zhang M H, Zhao P, Yan Q X, et al. The market and environment of new nicotine insecticides (In Chinese). *Pesticide*, 2012, 51 (12): 859—862
- [ 5 ] Rodríguez-Liébana J A, Mingorance M D, Peña A. Pesticide sorption on two contrasting mining soils by

addition of organic wastes: Effect of organic matter composition and soil solution properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 435: 71—77

- [ 6 ] Kurwadkar S, Wheat R, McGahan D G, et al. Evaluation of leaching potential of three systemic neonicotinoid insecticides in vineyard soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, 170: 86—94
- [ 7 ] Li C, Xu X Y, Li J Y, et al. Synthesis and chiral purification of <sup>14</sup>C-labeled novel neonicotinoids, paichongding. *Journal of Labeled Compounds and Radiopharmaceutical*, 2011, 54: 775—779
- [ 8 ] 丛路静, 刘纪松, 王美云, 等. 高效液相色谱法检测啶虫脒在稻田水、土壤、稻米和小麦粉中的残留. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5 (3): 912—916  
Cong L J, Liu J S, Wang M Y, et al. Determination of paichongding in paddy field water, soil, rice and wheat by high performance liquid chromatography (In Chinese). *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5 (3): 912—916
- [ 9 ] Wang P, Yang X, Huang W W, et al. Effect of pesticide 1- [6-chloro-3-methyl-pyridyl-8-nitro-7-methyl-1, 2, 3, 5, 6, 7-hexahydroimidazo (1, 2a)]-pyridine when responding to a wheat plant's antioxidant defense system. *Food Chemistry*, 2014, 146: 569—576
- [ 10 ] 刘维屏, 季瑾. 农药在土壤—水环境中归宿的主要支配因素——吸附和脱附. *中国环境科学*, 1996, 16 (1): 25—30  
Liu W P, Ji J. One of the most important fact affecting the fate of pesticide in soil—water environmental: Sorption and desorption (In Chinese). *China Environmental Science*, 1996, 16 (1): 25—30
- [ 11 ] Barriuso E, Laird D A, Koskinen W C, et al. Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58 (6): 1632—1638
- [ 12 ] 王晓蓉. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1997  
Wang X R. *Environmental chemistry* (In Chinese). Nainjing: Nainjing University Press, 1997
- [ 13 ] 莫汉宏. 农药环境化学行为论文集. 北京: 中国科学技术出版社, 1994  
Mo H H. *Symposium of pesticide environmental chemistry behaviour* (In Chinese). Beijing: China Science and Technology Press, 1994
- [ 14 ] Fu Q G, Wang W, Wang H Y, et al. Stereoselective fate kinetics of chiral neonicotinoid insecticide paichongding in aerobic soils. *Chemosphere*, 2015, 138: 170—175
- [ 15 ] Cai Z Q, Ma J T, Wang J, et al. Aerobic

- biodegradation kinetics and pathway of the novel *cis*-nitromethylene neonicotinoid insecticide Paichongding in yellow loam and Huangshi soils. *Applied Soil Ecology*, 2016, 98: 150—158
- [ 16 ] 杨林, 陈志明, 刘元鹏, 等. 石灰、活性炭对铬污染土壤的修复效果研究. *土壤学报*, 2012, 49 ( 3 ) : 518—525  
Yang L, Chen Z M, Liu Y P, et al. Effect of lime and activated carbon on remedying chromium contaminated soil ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49 ( 3 ) : 518—525
- [ 17 ] 辜娇峰, 周航, 吴玉俊, 等. 复合改良剂对稻田Cd、As活性与累积的协同调控. *中国环境科学*, 2016, 36 ( 1 ) : 206—214  
Gu J F, Zhou H, Wu Y J, et al. Synergistic control of combined amendment on bioavailability and accumulation of Cd and As in rice paddy soil ( In Chinese ). *China Environmental Science*, 2016, 36 ( 1 ) : 206—214
- [ 18 ] 应博, 林国林, 金兰淑, 等. 玉米芯生物炭对2, 4-D在土壤中吸附性能的研究. *环境科学学报*, 2015, 35 ( 5 ) : 1491—1497  
Ying B, Lin G L, Jin L S, et al. Effect of corn cob biochar on the adsorption of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid in spiked soil ( In Chinese ). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35 ( 5 ) : 1491—1497
- [ 19 ] 黄敏, 周开来, 杨海舟, 等. 草炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附及其用于Cd污染土壤修复的实验研究. *环境污染与防治*, 2014, 36 ( 4 ) : 22—26  
Huang M, Zhou K L, Yang H Z, et al. Study on the cadmium adsorption in peat and its utilization for remediation of cadmium polluted soil ( In Chinese ). *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36 ( 4 ) : 22—26
- [ 20 ] 卢桂兰, 王世杰, 郭观林, 等. 草炭强化对油田陈化油泥生物修复工程效果的影响. *环境工程技术学报*, 2011, 1 ( 5 ) : 389—395  
Lu G L, Wang S J, Guo G L, et al. Influence of peat on the field bioremediation efficiency of aged oily sludge in oil field ( In Chinese ). *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2011, 1 ( 5 ) : 389—395
- [ 21 ] 孙兆海, 毛丽, 冯政, 等. 腐殖酸对土壤吸附四溴双酚A的影响. *中国环境科学*, 2008, 28 ( 8 ) : 748—752  
Sun Z H, Mao L, Feng Z, et al. Effects of humic acid on sorption of tetrabromobisphenol A by soils ( In Chinese ). *China Environmental Science*, 2008, 28 ( 8 ) : 748—752
- [ 22 ] 周岩梅, 张琼, 汤鸿霄. 多环芳烃类有机物在腐殖酸上的吸附行为研究. *环境科学学报*, 2010, 30 ( 8 ) : 1564—1571  
Zhou Y M, Zhang Q, Tang H X. Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons onto humic acid particulate ( In Chinese ). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30 ( 8 ) : 1564—1571
- [ 23 ] 朱晓婧, 何江涛, 苏思慧. 腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附. *环境科学*, 2015, 36 ( 1 ) : 227—236  
Zhu X J, He J T, Su S H. Forming mechanism of humic acid-kaolin complexes and the adsorption of trichloroethylene ( In Chinese ). *Environmental Science*, 2015, 36 ( 1 ) : 227—236
- [ 24 ] 化学农药环境安全评价试验准则: GB/T31270.1-2014. 北京: 中国标准出版社, 2015  
Guidelines for environmental safety assessment of chemical pesticides: GB/T31270.1-2014 ( In Chinese ). Beijing: Standards Press of China, 2015
- [ 25 ] 谢慧, 朱鲁生, 谭梅英, 等. SPE-HPLC方法检测土壤中新型烟碱类杀虫剂吡虫啉. *环境化学*, 2015, 34 ( 3 ) : 589—590  
Xie H, Zhu L S, Tan M Y, et al. Determination of neonicotinoid insecticide paichongding residue in the soil by SPE-HPLC ( In Chinese ). *Environmental Chemistry*, 2015, 34 ( 3 ) : 589—590
- [ 26 ] 张冲, 葛峰, 单正军, 等. 噻虫啉环境行为研究. *农药*, 2010, 49 ( 11 ) : 830—833  
Zhang C, Ge F, Shan Z J, et al. Study on environmental behavior of Thiacloprid ( In Chinese ). *Pesticide*, 2010, 49 ( 11 ) : 830—833
- [ 27 ] 孔德洋, 葛峰, 许静, 等. 3种烟碱类杀虫剂在土壤中的降解吸附特性及对地下水的影响. *农业环境科学学报*, 2011, 30 ( 11 ) : 2237—2241  
Kong D Y, Ge F, Xu J, et al. The degradation and absorption of Neonicotinoid pesticides in soils and its effect to groundwater ( In Chinese ). *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30 ( 11 ) : 2237—2241
- [ 28 ] 宣日成, 王琪全, 郑巍, 等. 吡虫啉在土壤中的吸附及作用机理研究. *环境科学学报*, 2000, 20 ( 2 ) : 198—201  
Xuan R C, Wang Q Q, Zheng W, et al. Study on the adsorption of imidacloprid in soils and the interaction mechanism ( In Chinese ). *Acta scientiae circumstantiae*, 2000, 20 ( 2 ) : 198—201
- [ 29 ] 单艾娜, 卢丽英, 许景, 等. 咪唑乙烟酸在东北地区四种代表性土壤中的吸附特征. *环境化学*, 2011, 30 ( 3 ) : 668—672  
Shan A N, Lu L Y, Xu J, et al. Adsorption of imazethapyr on four representative soil of northeast

- china (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2011, 30 (3): 668—672
- [30] Yu X Y, Mu C L, Gu C, et al. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere*, 2011, 85 (8): 1284—1289
- [31] 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. *中国环境科学*, 2013, 33 (4): 669—673
- Xu X Y, Song W C, Wang M H. Adsorption-desorption and leaching characteristics of fluazinam in soils (In Chinese). *China Environmental Science*, 2013, 33 (4): 669—673
- [32] 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. *农药学学报*, 2012, 14 (5): 545—550
- Kong D Y, Xu J, Han Z H, et al. Adsorption and leaching behavior of seven pesticides in three different soils (In Chinese). *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2012, 14 (5): 545—550
- [33] 傅强, 杨仁斌, 柳王荣, 等. 阿维菌素在土壤中的吸附及在水土中的迁移释放特性. *农业环境科学学报*, 2012, 31 (12): 2402—2406
- Fu Q, Yang R B, Liu W R, et al. The research on the adsorption, transportation and release mechanisms of abamectin in water and soil (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31 (12): 2402—2406
- [34] Broznic D, Marinic J, Tota M, et al. Hysteretic behavior of imidacloprid sorption-desorption in soils of Croatian coastal regions. *Soil and Sediment Contamination*, 2012, 21 (7): 850—871
- [35] Liu W P, Zheng W, Gan J Y. Competitive sorption between imidacloprid and imidacloprid-urea on soil clay minerals and humic acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50 (23): 6823—6827
- [36] Fernandez M D, Sanchez-Brunete C, Rodriguez A J, et al. Adsorption and degradation of thiazopyr in compost amended and non amended soils. *Pest Management Science*, 2001, 57 (6): 560—563
- [37] Cabrera A, Cox L, Koskinen W C, et al. Availability of triazine herbicides in aged soils amended with olive oil mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56 (11): 4112—4119
- [38] Yu X Y, Ying G G, Kookana R S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 2009, 76 (5): 665—671
- [39] Jones D L, Edwards-Jones G, Murphy D V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43 (4): 804—813
- [40] Sopeña F, Semple K, Sohi S, et al. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere*, 2012, 88 (1): 77—83

## Adsorption and Leaching of Paichongding a New Pesticide in Three Typical Soils

XIE Hui<sup>1, 2</sup> WANG Jun<sup>1, 2†</sup> DU Xiaomin<sup>1</sup> LI Xianxu<sup>1</sup> LIU Yang<sup>1</sup>

(1 College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Key Laboratory of Agricultural Environment in Universities of Shandong, Tai'an, Shandong 271018, China)

(2 National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources; College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018, China)

**Abstract** 【Objecivet】 Paichongding, a neonicotinoid type of insecticide recently developed in China, is easily absorbed by plant and transferred inside the plant. Now it is used mainly for controlling insects of homoptera and expected to have a bright future as a promising new pesticide. Once pesticides enter into the soil, they readily get adsorbed, desorbed and leached in the soil. Their sorption and desorption are the main factors influencing fate of the pesticides in the soil, and seriously affecting their behaviors, like chemical and microbial degradation, volatilization and leaching, and moreover, it is an important index in pesticide environmental safety assessment. The study on its adsorption and leaching characteristics is of important significance to prediction of its environmental behavior and pollution in the soil. 【Method】 In order to provide a scientific basis for the study of environmental behavior, migration and transformation,

of paichongding in the soil, the batch oscillating equilibration method and column leaching method were adopted to explore adsorption and leaching characteristics of paichongding in three typical soils, that is brown soil from Tai'an, red soil from Fujian and black soil from Northeast China, and effects of three soil amendments on leaching of the substance in the soils. Residue of the pesticide in the soil was determined with SPE-HPLC. As in the leachate, the concentration of paichongding was low, the solution underwent concentration and purification with SPE before determination of residue of paichongding in the leachate with HPLC. 【Result】 Results show that the adsorption equilibrium time of paichongding was 12 h, 9 h and 12 h in the red soil, brown soil and black soil, respectively, by adsorption dynamics. The Freundlich model and the Linear isothermal adsorption model can well be used to describe the adsorption processes of paichongding in soil. Of the pesticide, distribution coefficient,  $K_d$ , was 23.16, 11.24 and 4.68, and adsorption constant was 22.03, 11.69 and 5.05 in the black soil, red soil and brown soil, respectively. Among the three soils, black soil was the highest in paichongding adsorption capacity and brown soil was the lowest. The adsorption isotherms of paichongding in three different soils fitted fairly the Freundlich model and Linear model at 25°C, with  $K_{oc}$  being 1 619, 2 094 and 495, respectively, and the absolute values of free energy in all the three soils were less than 40 kJ mol<sup>-1</sup>, so the adsorption of paichongding in these soils belonged to physical adsorption. Leaching of paichongding varied in the three soils. In the brown soil, paichongding migration rate was the highest, and slightly increased with rising dosage of the pesticide, and the variation with dosage was not significant; In the red soil and black soil, dosage did not have much effect on leaching rate of the pesticide, either, and Only a slight difference in leaching rate was found in the red soil between treatments applied with 200 μg and 500 μg of paichongding. One-way ANOVA analysis of the black soil shows that the effect of dosage was not significant. In the leachate from the brown soil, red soil and black soil, paichongding residue accounted for 16.69% ~ 16.86%, 11.55% ~ 13.52% and 8.98% ~ 9.35% of the total applied, respectively. As the black soil was the highest in adsorption capacity, pesticide in the soil was the lowest in mobility. Residue of paichongding in the red soil and black soil decreased with soil depth, but by a little margin. Once activated carbon was added into the soils, it reduced not only migration and leaching rate of paichongding significantly, but also extractable residue by 34.8%, 36.79% and 16.93%, respectively, in the brown soil, red soil and black soil; No residue was detected in the leachates from the red soil and black soil, while 76.4% less residue was found in the leachate from the brown soil in the treatments amended with activated carbon. The addition of 0.5% humic acid and peat, separately, reduced the leaching rate of the pesticide by 25.1% and 17.1%, respectively, in the brown soil, by 29.7% and 23.3%, respectively, in the red soil, and by 42.1% and 27.6%, respectively, in the black soil. 【Conclusion】 In brief, the amendment of 0.5% activated carbon, humic acid and peat into the paichongding-contaminated soils can significantly reduce leaching rate of the substance, and hence its risk of polluting the groundwater.

**Key words** Neonicotinoid insecticides; Paichongding; Adsorption; Leaching; Soil amendment

(责任编辑: 卢 萍)