

DOI: 10.11766/trxb202406020069

CSTR: 32215.14.trxb202406020069

张雅雯, 张嵌, 刘灿, 陈均权, 周凯, 涂书新, 彭新华, 郭新春, 郑太辉. 不同种植年限红壤果园土壤腐殖质结构变化对吡虫啉吸附的影响[J]. 土壤学报, 2025, 62 (4): 1083–1092.

ZHANG Yawen, ZHANG Qin, LIU Can, CHEN Junquan, ZHOU Kai, TU Shuxin, PENG Xinhua, GUO Xinchun, ZHENG Taihui. The Effects of Changes in Soil Humus Structure in Red Soil Orchards with Different Cultivation Ages on the Adsorption of Imidacloprid[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 62 (4): 1083–1092.

不同种植年限红壤果园土壤腐殖质结构变化对吡虫啉吸附的影响^{*}

张雅雯^{1,2}, 张 嵌^{1,2}, 刘 灿^{1,2}, 陈均权^{1,2}, 周 凯^{1,2}, 涂书新³, 彭新华⁴,
郭新春^{1,2}, 郑太辉^{1,2†}

(1. 江西农业大学国土资源与环境学院, 南昌 330045; 2. 农业农村部鄱阳湖流域农业资源与生态重点实验室(省部共建), 南昌 330045; 3. 华中农业大学资源与环境学院 武汉 430070; 4. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要: 新烟碱类农药是南方丘陵区果园中最常用的杀虫剂之一, 长期果园施肥会改变土壤有机质含量及结构, 进而影响农药在土壤中的吸附行为。深入了解典型新烟碱类农药(吡虫啉)在果园土壤腐殖质上的吸附行为, 有助于提高该类农药在土壤中环境行为的认识, 为农药面源污染源头防控提供理论依据。从不同种植年限(10 a、30 a、50 a)柑橘园土壤(0~20 cm)提取得到胡敏酸(HA)馏分(F_1 ~ F_{10})、低碳胡敏素(Hul)和高碳胡敏素(HuH), 进行吡虫啉在这些腐殖质组分上的吸附等温线试验。结果表明, 腐殖质组分对吡虫啉的吸附等温线均能很好地拟合Freundlich模型, R^2 大于0.9。胡敏酸对吡虫啉的吸附亲和力约为胡敏素的100倍, C_e 为0.5、2.0、3.0 mg·L⁻¹时, 吡虫啉的 K_d 值分别为523.1~5 276 L·kg⁻¹、543.3~5 717 L·kg⁻¹、520.2~5 980 L·kg⁻¹, 随种植年限的延长, K_d 值均略有增加; 吡虫啉的 K_{OC} 值与HA馏分(F_1 ~ F_{10})的芳香碳呈正相关关系、与烷基碳呈负相关关系, 低碳胡敏素的羰基碳、羧基碳是控制吡虫啉吸附的关键碳官能团, 高碳胡敏素的烷基碳是控制吡虫啉吸附的关键碳官能团。因此, 长期种植可以在一定程度上提高腐殖质对吡虫啉的吸附, 胡敏酸的芳香碳结构是调节吡虫啉吸附的关键结构, 胡敏素的脂肪碳结构是调节吡虫啉吸附的关键结构。

关键词: 土壤腐殖质组分; 吡虫啉; 等温吸附; 种植年限; 柑橘园

中图分类号: S154.1 **文献标志码:** A

The Effects of Changes in Soil Humus Structure in Red Soil Orchards with Different Cultivation Ages on the Adsorption of Imidacloprid

ZHANG Yawen^{1,2}, ZHANG Qin^{1,2}, LIU Can^{1,2}, CHEN Junquan^{1,2}, ZHOU Kai^{1,2}, TU Shuxin³, PENG Xinhua⁴, GUO Xinchun^{1,2}, ZHENG Taihui^{1,2†}

* 国家自然科学基金项目(42167047)、2022年度井冈山农高区省级科技专项“揭榜挂帅”子课题(20222-051261-2-4)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42167047) and 2022 Jinggangshan Agricultural Hi-Tech Zone Provincial Science and Technology Special Project "Unveiling the List of Commander-in-Chief" Subtopic (No. 20222-051261-2-4)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: ztaihui@163.com

作者简介: 张雅雯(1999—), 甘肃金昌人, 硕士研究生, 主要从事农业面源污染研究。E-mail: zyw1282480488@163.com

收稿日期: 2024-06-02; 收到修改稿日期: 2024-09-01; 网络首发日期(www.cnki.net): 2025-01-15

(1. College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Resources and Ecology in Poyang Lake Watershed, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Provincially and Ministerially Co-constructed), Nanchang 330045, China; 3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 4. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: 【Objective】Neonicotinoid pesticides are one of the most commonly used insecticides in citrus orchards in the hilly areas of southern China. The long-term fertilization of orchards can alter the content and structure of soil organic matter, which in turn affects the adsorption behavior of pesticides in the soil. Therefore, gaining an in-depth understanding of the adsorption behavior of a typical neonicotinoid pesticide (imidaclorpid) on soil humus in orchards is crucial for improving our knowledge of the environmental behavior of this class of pesticides in soil. This will provide a theoretical basis for preventing and controlling pesticide surface pollution at its source.【Method】Humic acid (HA) fractions (F_1 to F_{10}), low carbon humin (HuL) and high carbon humin (HuH) were extracted from soils (0~20 cm) with different cultivation chronosequences (10, 30 and 50 years). Adsorption isotherm experiments of imidaclorpid on these humic fractions were conducted.【Result】The adsorption isotherms of imidaclorpid by humic acid (HA) fractions (F_1 ~ F_{10}), and HuL and HuH fractions all fit the Freundlich model well, with R^2 greater than 0.9. The adsorption affinity of humic acid for imidaclorpid is about 100 times higher than that of HuL and HuH. The K_d values of imidaclorpid ranged from 523.1 to 5 276 L·kg⁻¹, 543.3 to 5 717 L·kg⁻¹, and 520.2 to 5 980 L·kg⁻¹ at C_e of 0.5, 2.0, and 3.0 mg·L⁻¹, respectively. All of them increased slightly with the increase of planting years. The K_{OC} values of imidaclorpid were positively correlated with aromatic C and negatively correlated with alkyl C of HA fractions (F_1 ~ F_{10}). Also, the carbonyl C and carboxyl C of HuL were the key carbon functional groups controlling imidaclorpid adsorption, while the alkyl C of HuH was the key carbon functional group controlling imidaclorpid adsorption.【Conclusion】Therefore, long-term cultivation can improve the adsorption of imidaclorpid by humic substances to a certain extent, and the aromatic carbon structure of humic acid is the key structure regulating the adsorption of imidaclorpid while the aliphatic carbon structure of humin is the key structure regulating the adsorption of imidaclorpid.

Key words: Soil humus fraction; Imidaclorpid; Isothermal adsorption; Cultivation age; Citrus orchards

烟碱类农药占全球杀虫剂的市场份额 1/4 左右^[1]。由于其较低的靶标作用、较高的水溶性及不易被作物根系吸收, 施用的新烟碱农药约 80%~98% 直接进入了土壤^[2], 被土壤颗粒所吸附, 并随地表径流、壤中流、泥沙等迁移至地下水、土壤水^[3], 造成水生态安全问题。土壤有机质作为影响新烟碱农药在土壤上吸附行为的重要因素^[4], 其含量和结构的变化特征在控制新烟碱农药吸附方面发挥着同等重要的作用。果园种植管理(如施肥)会改变土壤有机质含量及结构, 进而影响新烟碱农药在土壤中的吸附行为^[5]。因此, 研究长期种植条件下果园土壤有机质含量和结构变化特征及其对新烟碱农药吸附行为的影响, 对于从源头控制红壤坡地果园农药面源污染具有重要意义。

有机质的含量及结构的变化均会影响农药在土壤中的吸附。土壤对农药的吸附能力与有机质含量之间存在显著的正相关关系^[6]。Han 等^[7]研究表明噻虫嗪拟合 Freundlich 模型, 解吸系数和有

机质含量之间存在明显的相关性。Ahmad 等^[8]研究表明土壤有机质是农药的主要吸附剂。Ping 等^[9]得出 K_f 与土壤有机质含量之间存在高度相关性, 从同一土壤中提取的胡敏酸和黄腐酸对吡虫啉的吸附效果不同, 并且吡虫啉的吸附符合 Freundlich 等温线, 胡敏酸和胡敏素的吸附量也有差异^[10]。而 He 等^[11]却认为吸附/解吸量与土壤有机质含量与颗粒组成无显著相关性。此外, 有机质结构在控制吡虫啉的吸附过程中也有重要作用, 现有研究关于脂肪族 C 和芳香族 C 对有机质吸附农药能力的贡献率存在一定争议^[12]。Ahmad 等^[8]和 Novotny 等^[13]指出有机质中芳香性官能团比例越高, 其对农药的吸附亲和力越大。但有研究也表明脂肪性官能团与农药的吸附性能之间息息相关^[7]。目前的研究多集中于比较土壤及其腐殖质组分对吡虫啉的吸附差异^[5, 14], 针对腐殖质结构变化特征对吡虫啉吸附的影响研究较少^[15]。

研究表明果园土壤有机质含量随着种植时间的

延长呈明显变化趋势^[16]。通常土壤有机质含量随着果园林分年龄的增加而增加^[17]。果园种植后土壤碳储量的变化主要归因于施肥(有机肥和化肥)和植物残留物(根系分泌物和叶片)的输入^[17-18]。目前关于果园长期种植后土壤有机质的增加和损失方面已有较多研究,但关于种植年限对土壤有机质化学结构和组成的影响研究较少。

红壤丘陵区作为我国柑橘主产区^[19],雨季高温高湿天气多,易诱发各种柑橘病虫害。吡虫啉是该地区使用最频繁的一类农药,主要用于防治黄龙病^[20]。果园土壤中吡虫啉残留物易随频发的水土流失迁移。目前关于不同种植年限柑橘园土壤有机质变化特征及其对吡虫啉吸附特性及其环境行为的影响研究较少^[13]。本研究以不同种植年限下有机无机肥配施红壤柑橘园为研究对象,研究吡虫啉在柑橘园土壤腐殖质组分上的吸附特征,通过固态¹³C核磁共振分析腐殖质结构变化特征对吡虫啉吸附特征变化(吸附亲和力、吸附量)的影响,从而加深对新烟碱类农药环境行为的认识,为新烟碱农药环境风险管理提供相应理论支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤样品

供试土壤样品采集于江西省九江市永修县柘林镇易家河新村,试验区年均气温17.4℃,年均降雨量1486 mm,坡度小于5°,坡向为东南方向,土壤类型为泥质页岩发育红壤。按蛇形采样法随机选取果树5株,避开施肥点,距树干1 m,每株果树按对角线方向设置2个采样点,采集表层0~20 cm土壤。每个果园均采集10个重复样品,将其混合后按四分法取样得到最终的样品,风干、磨细后备用。不同采样地点除“不同种植年限”因素外,其余条件(林下植被、柑橘种植密度、坡度坡向、施肥等)均相似,宫川蜜桔种植密度约为450株·hm²;林下植被以马唐(*Digitaria sanguinalis* L.)、看麦娘(*Alopecurus aequalis* Sobol.)早熟禾(*Poa annua* L.)等禾本科为主,高度在5~15 cm之间;每年施用1 050 kg·hm⁻² NPK复合肥(N-P₂O₅-K₂O, 15:15:15)和1 000 kg·hm⁻²混合有机肥(油菜籽饼和复合肥),NPK复合肥主要在萌芽座果期(5—6月)施用,有机肥主要在果实膨大期(7—9月)施用^[21]。

1.2 供试腐殖质样品

称取一定量过2 mm筛的风干土样,按照水土比10:1加入0.1 mol·L⁻¹ Na₄P₂O₇,充N₂条件下振荡提取24 h后离心,收集上清液,加适量6 mol·L⁻¹ HCl调节pH至1.5,得到胡敏酸(HA)F₁组分。重复上述提取步骤7次,得到F₂~F₈组分。残留物加入0.1 mol·L⁻¹ NaOH连续提取2次,得到F₉~F₁₀组分。经过10次HA提取,离心瓶中的沉淀残渣呈现出两种不同的颜色层,上层深棕色为高碳胡敏素(HuH),下层浅棕色为低碳胡敏素(HuL)。纯化,脱灰,冷冻干燥后,过100 μm筛,备用^[22]。从同一土壤中按顺序提取的种植年限为10 a、30 a、50 a供试腐殖质样品F₁~F₁₀,按提取方法及馏分性质将F₁~F₂混合、F₃~F₈混合、F₉~F₁₀混合。红外光谱采用KBr压片法在红外光谱仪(Bruker INVENIO S德国)测定,扫描波长为4 000~1 000 cm⁻¹;元素组成分析采用元素分析仪(Elementar Vario EL德国)进行测定,应用CHN模式,O质量分数用差减法计算;采用核磁共振分析(Bruker AVANCE NEO 400 WB)固体超导核磁共振波谱仪测定各类型碳相对含量^[21]。

1.3 试验设计

准确称取腐殖质样品200.0 mg,加入10.0 mL含5.0 mol·L⁻¹ CaCl₂(保持土柱内离子强度)和200.0 mg·L⁻¹ HgCl₂(抑制微生物活性)的背景溶液。预平衡2 h后,加入7个浓度梯度的吡虫啉储备液0.0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 mg·L⁻¹,用瓶盖和聚四氟乙烯薄膜密封,避光(25±1)℃条件下180 r·min⁻¹的速度连续振荡48 h。3 000 r·min⁻¹转速下离心10 min,取上清液2 mL,用高效液相色谱仪(岛津LC-2030C 3D Plus)C₁₈色谱分离柱,乙腈:磷酸水溶液40:60,流量:1 mL·min⁻¹,检测波长:270 nm,采用外标法定量,测定平衡液中吡虫啉浓度。

1.4 数据处理

不同种植年限柑橘园土壤腐殖质对吡虫啉吸附的Freundlich模型:

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (1)$$

吡虫啉在C_e为0.5、2.0和3.0 mg·L⁻¹时的

吸附分配系数 K_d 值计算：

$$K_d = q_e / C_e \quad (2)$$

式中, q_e 表示与土壤相关的吡虫啉浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_e 表示吡虫啉液相平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_f 表示与吸附量有关的 Freundlich 亲和系数 ($(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})^{(1/n)}$), n 表示与吸附非线性有关的 Freundlich 指数。

吡虫啉的有机碳归一化吸附系数(K_{OC})计算：

$$K_{OC} = K_d / f_{OC} \quad (3)$$

式中, K_d 为土壤-水分配系数, f_{OC} 为土壤有机质质量分数。

核磁共振采用 Mestrenova 软件分析收集数据, 经过提取分析源数据后 Excel 2003 整理。采用 SPSS 26 统计分析软件对 K_{OC} 值与不同类型 C 进行皮尔逊相关性分析。吸附等温线用 Origin 8.0 软件进行绘图。

2 结果

2.1 不同种植年限果园土壤腐殖质化学组成和结构变化特征

随种植年限的延长, HA $F_1 \sim F_2$ 、 $F_3 \sim F_8$ 馏分的

C、N 含量增加, 差异均显著 ($P < 0.05$), $F_1 \sim F_2$ 馏分中, C 含量增大 36.1%, N 含量增大 62.3%, $F_3 \sim F_8$ 馏分中, C 含量增大了 38.3%, N 含量增大了 65.7%, $F_9 \sim F_{10}$ C、N 含量以及 C/N、H/C 均表现出与 $F_1 \sim F_2$ 、 $F_3 \sim F_8$ 相反的变化趋势。 $F_1 \sim F_2$ 、 $F_3 \sim F_8$ 、 $F_9 \sim F_{10}$ 脂化度随种植年限的延长分别增加 12.8%、5.7%、6.6%, 芳化度随之降低相应比例; HuH、HuL 脂化度降低 7.2%、0.9%, 芳化度增大相应比例; 芳香碳含量随种植年限延长 HA 馏分, 分别下降 10.9%、5.4%、3.8%、而 HuL、HuH 分别增加 2.6%、5.7% (图 1)。HA 馏分红外光谱图及核磁共振谱图, 峰型峰位相似, 后期提取的 HA 馏分具有较高的峰强度和较好的峰分辨率, 随着提取次数的增加, 脂肪族 C 含量逐渐增加, 并且具有较大的 O/C 和较高的分子量^[21]。

2.2 不同种植年限果园土壤腐殖质对吡虫啉的等温吸附

Freundlich 吸附等温线模型很好地拟合了吡虫啉在不同种植年限柑橘园土壤腐殖质组分上的吸附 (图 2), 各参数见表 1。说明腐殖质对吡虫啉的吸附是一个非单分子层且被吸附分子间存在相互协同作用的过程。胡敏酸不同馏分的吸附亲和力指数 K_f 在 5138~5313, 并且随种植年限的延长, 呈小幅增加的趋势, 胡敏素的吸附亲和力指数 K_f 在 536.4~594.4, 高碳胡敏素随种植年限的延长呈小幅增加的

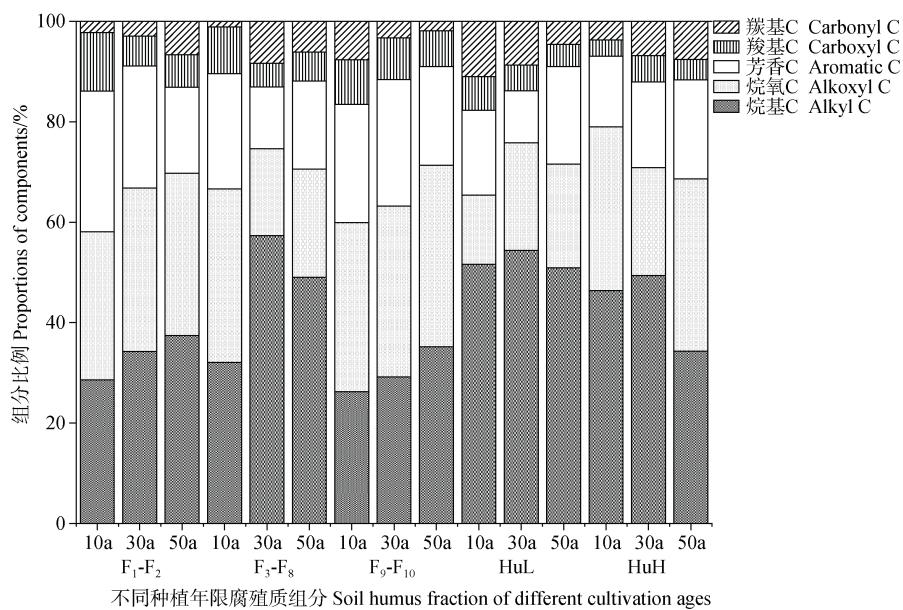


图 1 不同种植年限柑橘园土壤腐殖质组分各类型 C 所占相对比例

Fig. 1 Relative proportions of each type C in soil humus fractions collected from citrus orchards with different cultivation ages

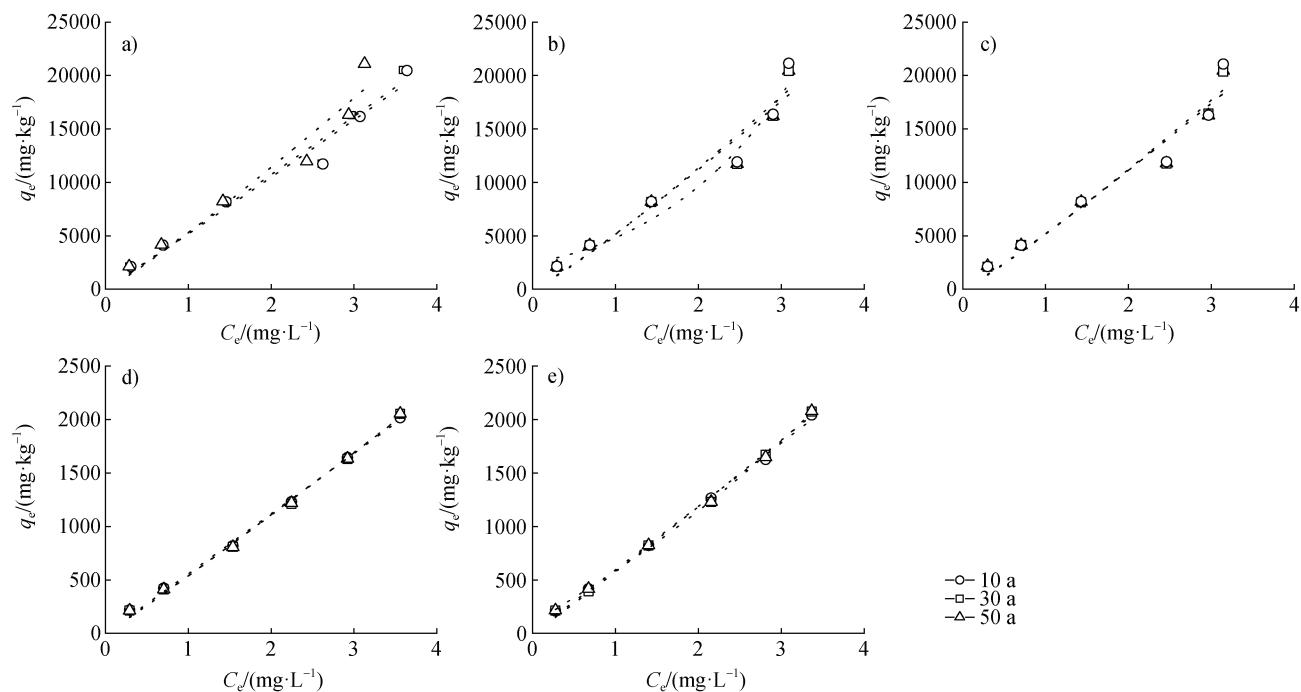


图 2 吡虫啉在不同种植年限柑橘园土壤腐殖质组分的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of imidacloprid in soil humus components of citrus orchards with different cultivation ages

趋势, 低碳胡敏素表现出与之相反的趋势。可以看出, 胡敏酸对吡虫啉的吸附亲和力明显高于胡敏素, 但胡敏酸不同馏分之间的差异不大。

吸附等温线非线性常数(n)在0.89~1.12之间变化, n 代表吸附位点位能分布指数, 越小代表吸附等温线的非线性程度越大, 从表1可知, 吸附等温线非线性程度 $F_3\sim F_{10}$ 大于 $F_1\sim F_2$, 低碳胡敏素大于高碳胡敏素。并且随种植年限的延长, n 值逐渐增加, 非线性程度变小。

使用土壤水分分配系数 K_d 进一步评估吡虫啉从溶液吸附到腐殖质固相的程度, 在 C_e 为0.5、2.0、3.0 mg·L⁻¹时, 吡虫啉的 K_d 值分别为523.1~5 276 L·kg⁻¹、543.3~5 717 L·kg⁻¹、520.2~5 980 L·kg⁻¹。随种植年限的延长, K_d 值均略有增加, 说明长期种植可以在一定程度上提高腐殖质对吡虫啉的吸附。

K_{OC} 值可被用来评估农药在土壤中的潜在流动性^[12], 吡虫啉在不同种植年限的柑橘园腐殖质组分中的有机碳归一化分配系数(K_{OC})如图3所示。吡虫啉的 K_{OC} 值在 C_e 值为0.5 mg·L⁻¹时最低, 在 C_e 值为3.0 mg·L⁻¹时最高, 但无论 C_e 如何变化, 吡虫啉在腐殖质组分中的 K_{OC} 值均呈现出随种植年限的增加而总体下降的趋势, 种植10 a、30 a的显著高

于种植50 a。说明腐殖质组分与吡虫啉的结合亲和力随种植年限的增加呈下降趋势, 这与腐殖质组分的C含量变化呈现出相反的趋势, 基于此, 假设腐殖质结构变化导致吡虫啉的 K_{OC} 值下降, 因为腐殖质在调节非离子有机污染物的吸附能力方面起着关键作用^[13]。

2.3 不同种植年限果园土壤腐殖质官能团与吡虫啉吸附系数的相关性

为验证这一假设, 进一步探讨腐殖质不同碳组分在吡虫啉吸附中的相对作用, 表2为吡虫啉的 K_{OC} 值与胡敏酸($F_1\sim F_{10}$)烷基C、烷氧C、芳香C、羧基C、羰基C的相关性分析, 不同种植年限腐殖质各类型C官能团含量见图1。结果表明, 吡虫啉的 K_{OC} 值与 $F_1\sim F_2$ 的烷氧C、烷基C、羰基C之间存在显著的负相关关系($P<0.05$), 皮尔逊相关性系数 r 达-0.769、-0.954、-0.933, 与芳香C、羧基C存在显著的正相关关系($P<0.05$), 皮尔逊相关性系数 r 达0.975、0.768, 可以说明 $F_1\sim F_2$ 的芳香C是控制吡虫啉吸附的关键碳官能团, 从这种相关性可以推断, 芳香性可能是调节吡虫啉吸附的关键结构。

吡虫啉的 K_{OC} 值与 $F_3\sim F_8$ 的烷基C、羰基C之间存在中等负相关关系, 皮尔逊相关性系数 r 达-0.525、-0.539, 与烷氧C、羧基C存在中等正相关

表1 吡虫啉在不同种植年限柑橘园土壤腐殖质中吸附等温线的Freundlich模型参数及 K_d 值

Table 1 Freundlich model parameters and K_d values of adsorption isotherm of imidacloprid in soil humus of citrus orchards with different cultivation ages

种植年限 Cultivation ages/a	腐殖质组分 Soil humus fractions	等温线参数 Freundlich isotherm parameters			$K_d/(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$		
		n	K_f	R^2	$C_e=0.5$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_e=2.0$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_e=3.0$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
10	$F_1 \sim F_2$	0.90 ± 0.22	$5 293 \pm 1 186$	0.938	4 900	5 717	5 980
30		0.98 ± 0.14	$5 174 \pm 814$	0.966	5 101	5 247	5 291
50		0.99 ± 0.15	$5 313 \pm 887$	0.961	5 276	5 351	5 373
均值 Average		$0.96 \pm 0.51\text{ab}$					
10	$F_3 \sim F_8$	0.88 ± 0.24	$5 138 \pm 1 283$	0.929	4 675	5 647	5 968
30		0.90 ± 0.22	$5 177 \pm 1 183$	0.936	4 793	5 591	5 849
50		0.90 ± 0.22	$5 177 \pm 1 185$	0.936	4 793	5 591	5 849
均值 Average		$0.89 \pm 0.23\text{b}$					
10	$F_9 \sim F_{10}$	0.89 ± 0.23	$5 145 \pm 1 196$	0.936	4 722	5 605	5 893
30		0.91 ± 0.20	$5 168 \pm 1 070$	0.946	4 826	5 535	5 762
50		0.91 ± 0.20	$5 204 \pm 1 101$	0.943	4 859	5 573	5 801
均值 Average		$0.90 \pm 0.21\text{b}$					
10	HuL	0.99 ± 0.04	556.4 ± 25.2	0.996	552.5	560.3	562.6
30		0.96 ± 0.05	536.4 ± 29.0	0.995	521.1	552.1	561.5
50		0.96 ± 0.05	538.4 ± 28.8	0.995	523.1	554.2	563.6
均值 Average		$0.97 \pm 0.05\text{ab}$					
10	HuH	1.00 ± 0.04	594.4 ± 24.1	0.997	594.4	594.4	594.4
30		0.96 ± 0.05	575.7 ± 27.4	0.996	559.3	592.6	602.7
50		1.12 ± 0.03	585.2 ± 12.8	0.999	630.3	543.3	520.2
均值 Average		$1.03 \pm 0.04\text{a}$					

注: 表中数值为平均值±标准差。 K_f 表示吸附亲和力; $K_d=C_s/C_e$ ($C_e=0.5$ 、 2.0 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 表示吡虫啉从溶液吸附到土壤固相的程度; 不同小写字母表示不同腐殖质组分间 n 值差异显著 ($P < 0.05$)。Note: The data in the table are means ± standard deviation. K_f indicates adsorption affinity; $K_d=C_s/C_e$ ($C_e=0.5$ 、 2.0 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) indicates degree of adsorption of imidacloprid from solution to soil solid phase; Different lowercase letters indicated significant difference in n value among different humus components ($P < 0.05$).

关系, 皮尔逊相关性系数 r 达 0.597 、 0.607 , 与芳香 C 存在弱的正相关关系, 皮尔逊相关性系数 r 达 0.362 , 整体相关性低于 $F_1 \sim F_2$, 说明 $F_3 \sim F_8$ 较 $F_1 \sim F_2$ 吸附能力较弱。可能由于 $F_3 \sim F_8$ 的性质, 芳香及疏水脂肪族 C 含量较 $F_1 \sim F_2$ 略低, 这更加表现出从同一土壤中连续提取的 HA 馏分具有异质性。

吡虫啉的 K_{OC} 值与 $F_9 \sim F_{10}$ 的烷氧 C、烷基 C 之间存在极显著的负相关关系 ($P < 0.01$), 皮尔逊相关性系数 r 达 -0.931 、 -0.963 , 与芳香 C、羧基 C、羰

基 C 存在显著的正相关关系 ($P < 0.05$), r 达 0.742 、 0.964 、 0.883 。芳香 C、羧基 C、羰基 C 是控制吡虫啉吸附的关键碳官能团, 因为随提取次数的增加, 芳香 C 含量增加有关。整体相关性高于 $F_3 \sim F_8$, 说明吸附能力较 $F_3 \sim F_8$ 大, 这可能因为 $F_9 \sim F_{10}$ 提取溶剂为氢氧化钠, 更完全地进行了提取。

吡虫啉的 K_{OC} 值与 HuH 的羰基 C、芳香 C 呈负相关关系 ($P < 0.05$), 皮尔逊相关性系数 r 达 -0.884 、 -0.997 , 而与烷基 C 呈正相关关系 ($P < 0.05$), 皮尔

逊相关性系数 r 达 0.833, 与烷氧 C、羧基 C 之间没有明显相关性关系, 说明高碳胡敏素的烷基 C 是控制吡虫啉吸附的关键碳官能团。在 HuL 中, 吡虫

啉的 K_{OC} 值与其烷氧 C 之间存在负相关关系 ($P<0.05$), 而与羰基 C、羧基 C 呈正相关关系 ($P<0.05$), 皮尔逊相关性系数 r 达 0.997、0.948, 与

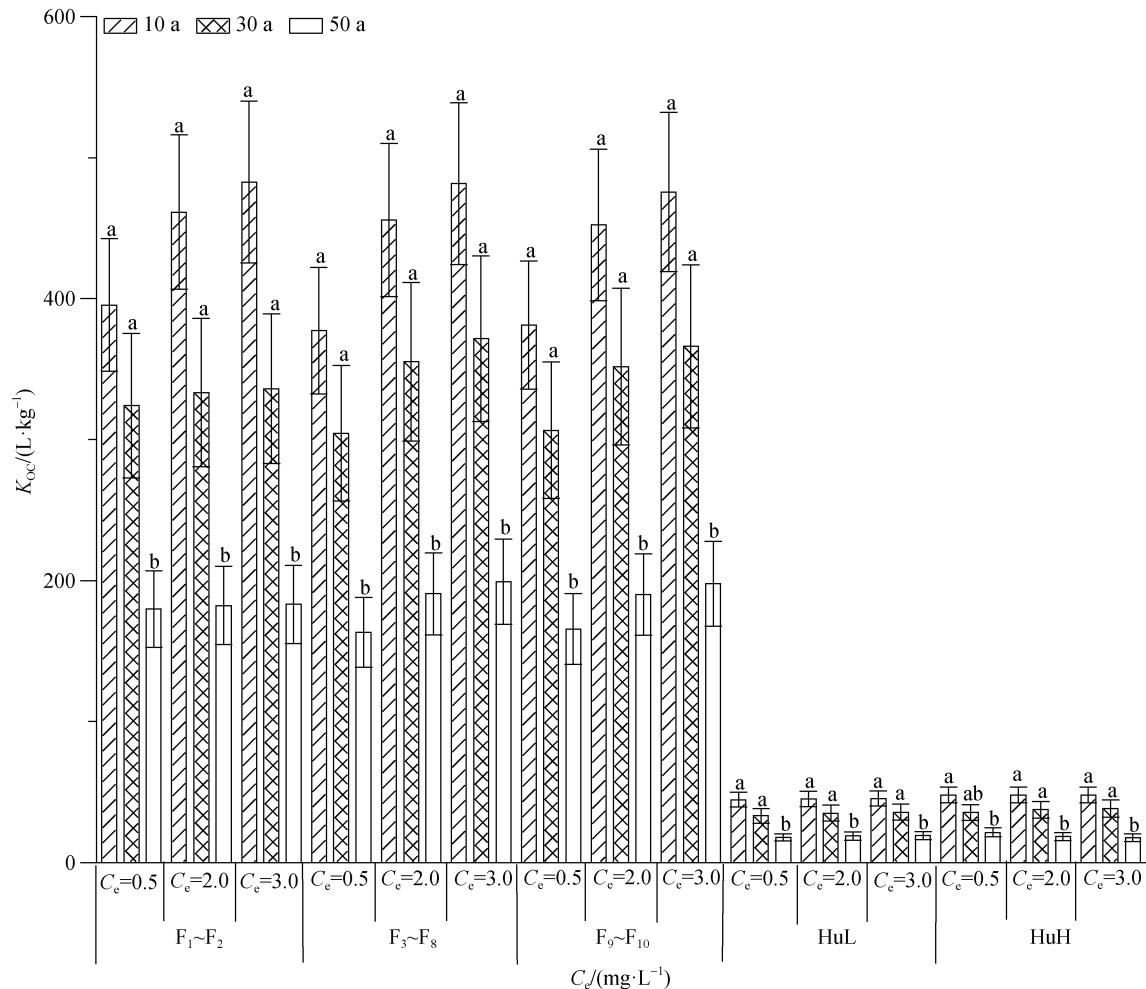


图 3 不同种植年限柑橘园土壤腐殖质组分有机碳归一化分配系数

Fig. 3 K_{OC} of humus components in citrus orchards with different cultivation ages

表 2 吡虫啉的 K_{OC} 值与胡敏酸 ($F_1 \sim F_{10}$) 烷基 C、烷氧 C、芳香 C、羧基 C、羰基 C 的相关性

Table 2 Correlation analysis of K_{OC} value of imidacloprid with alkyl C, alkoxy C, aromatic C, carboxyl C, and carbonyl C of humic acid ($F_1 \sim F_{10}$)

C 官能团 C functional group	$F_1 \sim F_2$		$F_3 \sim F_8$		$F_9 \sim F_{10}$		HuH		HuL	
	r	P	r	P	r	P	r	P	r	P
烷基 C ^①	-0.954	0.000**	-0.525	0.147	-0.963	0.000**	0.833	0.005**	0.309	0.418
烷氧 C ^②	-0.769	0.016*	0.597	0.089	-0.931	0.000**	-0.253	0.512	-0.750	0.020*
芳香 C ^③	0.975	0.000**	0.362	0.338	0.742	0.022*	-0.997	0.000**	-0.384	0.308
羧基 C ^④	0.768	0.016*	0.607	0.083	0.964	0.000**	-0.273	0.476	0.948	0.000**
羰基 C ^⑤	-0.933	0.000**	-0.539	0.134	0.883	0.002**	-0.884	0.002**	0.997	0.000**

注: *和**分别表示显著相关 ($P<0.05$) 和极显著相关 ($P<0.01$)。Note: ①Alkyl C; ②Alkoxy C; ③Aromatic C; ④Carboxyl C; ⑤Carbonyl C. * indicates a significant correlation ($P<0.05$), and ** indicates an extremely significant correlation ($P<0.01$).

烷基 C、芳香 C 之间没有明显的相关性关系, 说明低碳胡敏素的烷基 C、羧基 C 是控制吡虫啉吸附的关键碳官能团。

3 讨 论

新烟碱农药在土壤有机质上的吸附行为是影响其迁移的主导性因素^[14]。本研究中胡敏酸对吡虫啉的吸附亲和力明显高于胡敏素, 这与梅傲雪^[10]研究所表明的 PCB138 在土壤腐殖质中的吸附量所表现出胡敏酸大于胡敏素的结论相一致。胡敏酸与胡敏素对吡虫啉的吸附等温线很好地拟合了 Freundlich 吸附等温线模型, 与 Novotny 等^[13]、聂发辉等^[23]的研究结论相一致。胡敏酸、胡敏素对吡虫啉的吸附亲和力指数 K_f 为 5 138~5 313、536.4~594.4, 而果园土壤对吡虫啉的吸附亲和力指数 K_f 为 11.0~12.9^[5], 与有机质含量一致, 说明 K_f 与土壤有机质含量之间存在高度相关性。Gunasekara 和 Xing^[24]研究表明, 胡敏素吸附等温线的非线性程度大于胡敏酸, 而本研究表现出相反的变化趋势, 可能是因为前人研究均为一次性提取腐殖质组分, 而本研究将胡敏酸、胡敏素更细化地区分, 所以在每个馏分表现出不一致的变化趋势。吡虫啉的吸附 (K_{oc}) 随着 HA 提取过程而减少, 这与 Kang 和 Xing^[22]指出的菲吸附 (K_{oc}) 随着 HA 提取过程而增加相反, 可能是因为离子有机物和吸附剂性质的差异, 菲为疏水性有机污染物而吡虫啉属于强极性有机物。

通过比较吡虫啉在不同种植年限腐殖质上的 K_d 值, 得出吡虫啉更易滞留在种植年限较长的腐殖质组分中, 长期种植可以在一定程度上提高腐殖质对吡虫啉的吸附, 从而减少吡虫啉的迁移过程, 进而减少通过食物链进入人体的量, 减少相应的农业面源污染^[25], Zheng 等^[5]通过比较发现柑橘园土壤种植 20 a 间的 K_d 值略有增加, 也证实了长期栽培可以在一定程度上提高果园土壤对吡虫啉的吸附能力。长期种植措施在一定程度上增加了土壤腐殖质对吡虫啉的吸附能力, 其原因是土壤腐殖质随种植年限的延长化学组成和结构发生了变化。化学组成上, 随种植年限的延长, HA 馏分 C 含量增大, 差异显著 ($P<0.05$), HuL 的 C 含量随种植年限的延长增加 61.7%, HuH 增加 72.3%, 随种植年限的延长,

$F_1\sim F_2$ 烷基 C 含量增加 8.9%、羧基 C 含量增加 2.4%, 而芳香 C 含量降低 10.9%。同时, 吡虫啉更易滞留在 $F_1\sim F_2$ 、高碳胡敏素中, 也反应出 C 含量即腐殖质的化学组成对二者吸附的影响^[21], 这些变化影响吡虫啉的吸附行为主要是腐殖质组分的碳含量与所含不同类型碳所决定的; 结构上, 将通过 CP/TOSS $^{13}\text{C-NMR}$ 技术得到的腐殖质的化学结构与 K_{oc} 值联系起来, 尽管运用核磁共振技术研究有机成分的较多^[15], 但将有机质的化学结构与 K_{oc} 联系起来的研究较少^[3, 19], 所以未明确脂肪 C 与芳香 C 在吸附过程中的主导作用。本研究表明吡虫啉的 K_{oc} 值与 $F_1\sim F_2$ 的烷基 C 之间存在负相关关系, r 达-0.954, 与芳香 C 存在正相关关系, r 达 0.975, $F_3\sim F_{10}$ 均表现出与芳香 C 的正相关关系, 这与 Ahmad 等^[8]所表明的胺甲萘、伏杀磷的 K_{oc} 与芳香性存在相关性相一致^[8], 也与 Gauthier 等^[26]发现的芘与腐殖酸的结合在很大程度上是受腐殖质芳香性的影响相一致, Novotny 等^[13]也利用主成分分析表明了 HA 的芳香族结构对农药的吸附具有关键性作用。与此同时, Tolu 等^[27]研究表明, 芳香 C 含量高的腐殖酸与硒的结合能力较强, 本研究也有相同结论, 芳香 C 含量高的腐殖酸组分与吡虫啉的结合能力也较强, 种植年限为 10 a 的 $F_1\sim F_2$ 馏分的芳香 C 含量最高(图 1), 对吡虫啉的吸附量也最大。通过分析吡虫啉的 K_{oc} 值与腐殖质组分烷基 C、烷氧 C、芳香 C、羧基 C 等 C 官能团之间的相关性, 总结得出胡敏酸的芳香碳结构是调节吡虫啉吸附的关键结构, 胡敏素的脂肪碳结构是调节吡虫啉吸附的关键结构。这一结果的合理解释为, 相比于胡敏酸, 胡敏素含有更少的芳香族或疏水性脂族 C 官能团结构, 但含有更多的极性 O/N-烷基组分。同时, 胡敏素腐殖质组分碳含量显著高于胡敏酸。这些极性基团可以提供大量的亲水位点, 促进吸附剂表面水团簇的形成, 从而阻止非离子有机物接近疏水官能团(如芳香性官能团)的吸附位点^[28-29]。此外, 主要由碳水化合物和蛋白质组成的 O/N-烷基 C 被认为含有更多的极性基团(例如羟基), 并且, 吡虫啉分子结构中氯基或硝基芳香族结构的高电负性原子, 如氯、氮、氧和硫原子可以接受供氢官能团(如 O/N-烷基 C 中的羧基和羟基官能团)提供的氢, 并形成氢键^[6, 30]。

Gunasekara 和 Xing^[24]研究表明矿物和有机质之间的相互作用可能会使的有机质的结构构型呈现更

聚集的状态, 低碳胡敏素与烷基 C、芳香 C 相关性不大的原因可能因为低碳胡敏素自然状态下多与黏土矿物相结合, 而高碳胡敏素芳香 C、脂肪 C 与吡虫啉的 K_{oc} 的相关性与胡敏酸相反, 这可能与高碳胡敏素结构中脂肪碳含量较高有关^[31-32]。HuH 实质上为黏粒结合态胡敏素, 而 HuL 为粉砂结合态胡敏素, 种植 10 a~50 a, 脂化度 HuH 降低了 7.2%, HuL 降低了 0.9%, 芳化度随之升高相应比例, 而对于羧基 C、羰基 C, HuH 均有所上升, 而 HuL 却逐渐下降, 并且从二者结构上来看, 经红外光谱、核磁共振光谱分析, HuH 的分子结构较 HuL 更为复杂, 随种植年限的延长二者的分子结构均向简单化发展^[21]。

4 结 论

随种植年限的延长, 吡虫啉在柑橘园土壤腐殖质中的吸附系数 (K_d) 呈增加趋势, 有机碳归一化分配系数 (K_{oc}) 呈下降趋势。胡敏酸对吡虫啉的吸附亲和力大于胡敏素; 胡敏酸的芳香碳结构是调节吡虫啉吸附的关键结构, 胡敏素的脂肪碳结构是调节吡虫啉吸附的关键结构。可以采取合理的管理措施改变柑橘园土壤有机质含量及结构特性, 调控农药残留物(如新烟碱类农药)在土壤中的吸附等环境行为, 进而从源头防控柑橘园农药面源污染。

参考文献 (References)

- [1] Zhang X D, Huang Y H, Chen W J, et al. Environmental occurrence, toxicity concerns, and biodegradation of neonicotinoid insecticides[J]. Environmental Research, 2023, 218: 114953.
- [2] 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. [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.]
- [3] Niu Y H, Wang L, Wang Z, et al. High-frequency monitoring of neonicotinoids dynamics in soil-water systems during hydrological processes[J]. Environmental Pollution, 2022, 292: 118219.
- [4] Kuechle K J, Webb E B, Mengel D, et al. Factors influencing neonicotinoid insecticide concentrations in floodplain wetland sediments across Missouri[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(18): 10591—10600.
- [5] Zheng T H, Hu T, Zhang J, et al. Dynamics in imidacloprid sorption related to changes of soil organic matter content and quality along a 20-year cultivation chronosequence of citrus orchards[J]. Environmental Pollution, 2021, 291: 118069.
- [6] Zhang P, Ren C, Sun H W, 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.
- [7] Han L X, Ge Q Q, Mei J J, et al. Adsorption and desorption of carbendazim and thiamethoxam in five different agricultural soils[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 102(4): 550—554.
- [8] Ahmad R, Kookana R S, Alston A M, et al. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(5): 878—884.
- [9] Ping L F, Zhang C R, Zhu Y H, et al. Imidacloprid adsorption by soils treated with humic substances under different pH and temperature conditions[J]. African Journal of Biotechnology, 2010, 9(13): 1935—1940.
- [10] Mei A X. Adsorption and desorption of PCB138 in soils and its organic components[D]. Liaoning: Liaoning Technical University, 2019. [梅傲雪. PCB138 在两种土壤及其有机质组分中吸附和解吸研究[D]. 辽宁: 辽宁工程技术大学, 2019.]
- [11] He M C, Sun Y, Li X R, et al. Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls in water, suspended particulate matter and sediment from mid- and down-stream of the Yellow River (China)[J]. Chemosphere, 2006, 65(3): 365—374.
- [12] Wang J, Sun N, Xu M G, et al. The influence of long-term animal manure and crop residue application on abiotic and biotic N immobilization in an acidified agricultural soil[J]. Geoderma, 2019, 337: 710—717.
- [13] Novotny E H, Turetta A P D, Resende M F, et al. The quality of soil organic matter, accessed by ^{13}C solid state nuclear magnetic resonance, is just as important as its content concerning pesticide sorption[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115298.
- [14] Chang C Y, Zheng Y T, Lü Y Z. Adsorption characteristics and mechanism of atrazine on three types of humic acid[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10): 2641—2645. [常春英, 郑殷恬, 吕贻忠. 三种胡敏酸对阿特拉津的吸附特性及机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2641—2645.]
- [15] Ahangar A G, Smernik R J, Kookana R S, et al. Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron[J]. Chemosphere, 2008, 70(7): 1153—1160.

- [16] Wu X, Xu H, Tuo D F, et al. Land use change and stand age regulate soil respiration by influencing soil substrate supply and microbial community[J]. *Geoderma*, 2020, 359: 113991.
- [17] Qiang W, Yang B, Liu Y, et al. Effects of reclamation age on soil microbial communities and enzymatic activities in the sloping citrus orchards of southwestern China[J]. *Applied Soil Ecology*, 2020, 152: 103566.
- [18] Liao H K, Zheng C L, Li J, et al. Dynamics of soil microbial recovery from cropland to orchard along a 20-year chronosequence in a degraded Karst ecosystem[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 1051—1059.
- [19] Wang N, Li L, Gou M M, et al. Effects of long-term living grass mulching on soil chemical and biological properties in different soil layers of a citrus orchard[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2023, 43(14): 5890—5901. [王娜, 李乐, 勾蒙蒙, 等. 长期生草对柑橘园土壤化学及生物学性质的影响 [J]. 生态学报, 2023, 43(14): 5890—5901.]
- [20] Schaafsma A, Limay-Rios V, Baute T, et al. Neonicotinoid insecticide residues in surface water and soil associated with commercial maize (corn) fields in southwestern Ontario[J]. *PLoS One*, 2015, 10(2): e0118139.
- [21] Zhang Y W, Liu C, Guo X C, et al. Differences in chemical composition and structural characteristics of soil humus along different cultivation chronosequence of citrus orchards[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2023, 45(6): 1575—1587. [张雅雯, 刘灿, 郭新春, 等. 不同种植年限红壤柑橘园土壤腐殖质化学组成和结构特征差异 [J]. 江西农业大学学报, 2023, 45(6): 1575—1587.]
- [22] Kang S, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 134—140.
- [23] Nie F H, Li J H, Liu Z M. Study on adsorption characteristic of ammonia nitrogen on wetland soil humins of Poyang lake[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(10): 163—168. [聂发辉, 李娟花, 刘占孟. 鄱阳湖湿地土壤中胡敏素对氨氮的吸附性能研究 [J]. 环境工程, 2015, 33(10): 163—168.]
- [24] Gunasekara A S, Xing B S. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 240—246.
- [25] Lipczynska-Kochany E. Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 420—437.
- [26] Gauthier T D, Seitz W R, Grant C L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene *Koc* values[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(3): 243—248.
- [27] Tolu J, Thiry Y, Bueno M, et al. Distribution and speciation of ambient selenium in contrasted soils, from mineral to organic rich[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 479: 93—101.
- [28] Wang X L, Xing B S. Importance of structural makeup of biopolymers for organic contaminant sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(10): 3559—3565.
- [29] Xu D C, Hu S J, Zhang D N, et al. Importance of sporopollenin structure and accessibility in the sorption of phenanthrene by biota spores and pollens[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(24): 14285—14295.
- [30] Northcott G L, Jones K C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 19—43.
- [31] 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. [谢慧, 王军, 杜晓敏, 等. 新农药哌虫啶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.]
- [32] Kile D E, Wershaw R L, Chiou C T. Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(12): 2053—2056.

(责任编辑: 卢萍)