

陈天明,殷春涛,陆文龙,等. 降水条件下土柱中除草剂硝磺草酮的迁移与淋溶特性[J]. 江苏农业科学,2015,43(6):321-324.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.06.105

降水条件下土柱中除草剂硝磺草酮的迁移与淋溶特性

陈天明^{1,2},殷春涛²,陆文龙²,严金龙²,张雁秋¹

(1. 中国矿业大学环境与测绘学院,江苏徐州 221116; 2. 盐城工学院环境科学与工程学院,江苏盐城 224051)

摘要:以水稻土和盐碱土为对象,采用物理模拟人工降雨的方法对比分析了淹水条件下土柱中(高 25 cm、内径 10 cm)新型除草剂硝磺草酮的迁移和淋溶规律。结果表明,在硝磺草酮添加量为 7.5 mg/kg、10 h 持续降雨(降雨量为 60 mL/h)条件下,土柱中硝磺草酮的驻留量随着深度的增加而增加,水稻土土柱层 15~21 cm 中硝磺草酮的含量达到 27.35 mg/kg,低于盐碱土的 39.07 mg/kg,4% 的农药穿过了淋溶柱,显示出较强的淋溶特性。土壤和淋溶液 pH 值的大小对弱酸性结构的硝磺草酮的迁移和淋溶影响较大。随着 pH 值的升高,硝磺草酮离解为阴离子,其水溶性增大、土壤吸附能力减弱,更容易进入深层土壤(尤其是 pH 值较高的盐碱土),进而对地下水产生威胁。

关键词:淋溶; 土柱; 硝磺草酮; 水稻土; 盐碱土; 淋溶; 吸附

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)06-0321-03

近年来,农药对地下水的污染问题已引起国内外的高度关注^[1-3]。土壤中的农药可通过地表径流或淋溶等途径向地下水迁移,可能造成对地下水的污染。影响农药对地下水污染的主要因素就是农药在土壤中的迁移以及持久性^[4]。农药在土壤中的迁移与农药的水溶性、吸附性等因数有密切关系,是评价农药生态环境安全性的重要指标。硝磺草酮的英文通用名为 Mesotrione,是 Zenca 农化公司开发的新三酮类用于玉米田苗前和苗后广谱选择性除草剂^[5],其化学名称为 2-(4-甲磺酰基-2-硝基-苯甲酰基)环己烷-1,3-二酮,熔点 165℃,密度 1.46 g/mL(20℃),蒸气压 4.27×10^{-8} mmHg(20℃)。溶于二氯甲烷、乙腈与丙酮,它是一种弱酸, pK_a 3.12(20℃),由于其弱酸性,故离子化程度因 pH 值而异,水溶度系 pH 值依赖型,20℃时从 2.2 g/L(pH 值 4.8)、15 g/L(pH 值 6.9)至 22 g/L(pH 值 9.0)。结构式如图 1 所示。

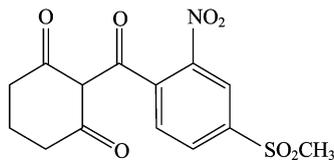


图1 硝磺草酮化学结构式

国内外关于硝磺草酮的环境行为研究较少^[6-8],本研究参照《化学农药环境安全评价试验准则》^[9]的要求,采用土柱淋溶法,结合高效液相色谱技术,研究了降水条件下硝磺草酮在 2 种不同类型土壤中的淋溶特性,并对相关影响因素进行分析,为深入评价硝磺草酮在环境中的安全性与合理施用提

供科学依据^[10-12]。

1 材料与方法

1.1 试验材料

硝磺草酮(纯度 98.2%,由江苏省农业科学院提供),乙腈为色谱纯(TEDIA),盐酸、二氯甲烷、碳酸氢钠、氢氧化钠均为分析纯(南京化学试剂有限公司生产)。

供试土壤样品分别采自宜兴的太湖水稻土和盐城的盐碱土,均为 0~20 cm 耕作层土壤,经风干磨细,过 20 目筛备用。按照常规方法对供试土壤进行处理和基本理化性质的测定。土壤理化性质见表 1。江苏宜兴水稻土有机质含量高,偏弱酸性;江苏盐城盐碱土有机质含量低且偏碱性。

1.2 仪器

高效液相色谱仪:Perkin Elmer(美国 Perkin Elmer 公司),具有紫外检测器、自动进样器和色谱工作站;超声波清洗器(KQ-250DE,昆山超声仪器有限公司生产);双光束紫外可见光光度计(TU-1901,北京普析通用);水浴恒温振荡器(WHY-2,南京雷炯仪器设备有限公司);Eppendorf 离心机(Centrifuge 5810R,德国);旋转蒸发器(RE-52A,上海亚荣生化仪器厂);石英自动双重纯水蒸馏器(1810-B 型,上海梅香仪器有限公司)。

表 1 供试土壤的基本理化性质

取样地点	土壤质地	pH 值	有机碳含量 (g/kg)	<0.02 mm 黏粒含量 (%)	CEC (cmol/kg)
宜兴	水稻土	5.95	24.09	10.17	15.37
盐城	盐碱土	8.40	3.54	4.97	7.53

1.3 土柱

土柱装置为高 25 cm、内径 10 cm 的 PVC 材料管,可装入 2 000 g 的供试土壤;供水系统,可以保证淋溶液从顶部向下持续供水;土柱 2 段各有 1 层高度为 1 cm 的石英砂,以保证溶液能均匀地流过土柱,同时防止在淋溶过程中土壤的扰动和逸出。底部设有细网格过滤网、尼龙网和滤纸,漏斗型收集

收稿日期:2014-06-30

基金项目:国家自然科学基金(编号:21277115);江苏省产学研联合创新资金(编号:BY2014108-15)。

作者简介:陈天明(1982—),男,江苏盐城人,博士研究生,讲师,从事污染物监测与控制方面的研究。E-mail:ycchentm@163.com。

通信作者:张雁秋,博士,教授,主要从事环境污染与控制方面的研究。E-mail:zhangyq@163.com。

器收集淋出液。淋溶柱装置见图2。试验温度为室温。

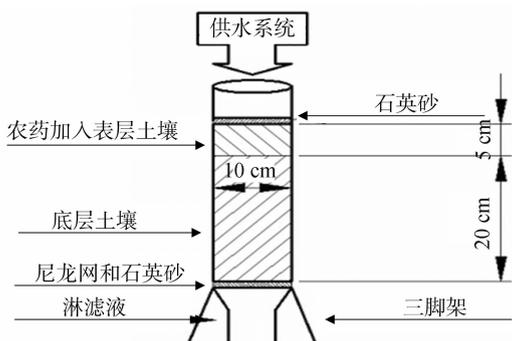


图2 淋溶柱装置示意

1.4 试验方法

称取经风干、研磨、过筛(10目)的土壤1500g土壤填柱,加水饱和土壤,并平衡24h;将15mg硝磺草酮喷入500g土壤并与之充分混匀,静止12h,待有机溶剂挥发干后,继续填柱,整个土柱高度为21cm,土壤质量为2000g。为模拟人工降雨量300mm,控制淋溶速度为60mL/h,淋溶时间为10h。每小时收集1次淋出液,记录体积并测定淋出液中硝磺草酮含量。试验结束后,将土柱均匀切成7段,分别测定各段土壤中的硝磺草酮含量^[13]。分别采用pH值=4.0(乙酸、乙酸钠配制)、pH值=6.8(去离子水)、pH值=9.0(氨水、氯化铵配制)等溶液作为淋溶液^[14],研究酸性降水对土壤中硝磺草酮淋溶的影响。每个处理重复3次。

1.5 硝磺草酮的测定方法

1.5.1 土壤样品中硝磺草酮的提取 将待测土壤转移至150mL的三角瓶中,加入50mL0.1mol/L碳酸氢钠水溶液,置于恒温振荡器以150r/min振摇30min,8000r/min高速离心分离、过滤后用50mL0.1mol/L的碳酸氢钠水溶液提取1次,合并提取液,用1mol/L的盐酸和氢氧化钠调节pH值为3,转移到250mL分液漏斗中,加入适量氯化钠固体(3g),分别用10mL的二氯甲烷^[15]萃取2次。合并二氯甲烷相,浓缩蒸至近干,用乙腈定容后,液相色谱仪测定。

1.5.2 淋出液中硝磺草酮的提取 淋出液用1mol/L的盐酸和氢氧化钠调节pH值为3,转移到250mL分液漏斗中,加入适量氯化钠固体(3g),分别用10mL二氯甲烷萃取2次,合并二氯甲烷相,浓缩蒸至近干,乙腈定容后,液相色谱仪测定。

1.5.3 液相色谱分析条件 美国Perkin Elmer HPLC仪,UV检测器;色谱柱为XDB-C₁₈(4.6mm×150mm,5μm);柱温25℃;流动相为乙腈-pH值4.0的磷酸水溶液(体积比80:20)^[16];检测波长为220nm;流动相流速0.5mL/min;进样体积为5μL。液相色谱分析结果表明,土壤中硝磺草酮的添加量为10~20mg/kg时,平均回收率为75.52%~75.95%,相对标准偏差(RSD)为0.30%~1.87%。淋出液中硝磺草酮的添加量为1~10mg/L时,平均回收率为73.35%~95.59%,相对标准偏差(RSD)为0.14%~5.66%^[17]。

2 结果与分析

淋溶是指污染物随渗透水在土壤中沿土壤垂直剖面向下的运动,是污染物在水土壤颗粒之间吸附解吸或分配的一种

综合行为。淋溶发生主要是由于溶解于土壤间隙水中的污染物随土壤间隙水的垂直运动而不断向下渗滤,它能使污染物进入地下水而造成污染^[18]。淋溶试验是通过室内模拟来获得硝磺草酮在土壤环境中的迁移状况,从而根据淋溶性能的强弱来评价农药是否对地下水产生污染的一个重要参数。

2.1 土壤理化性质对硝磺草酮淋溶特性影响

当采用pH值6.8的去离子水淋溶时,硝磺草酮在2种土壤中的垂直残留规律见图3。当淋溶液体积为600mL时,不同土柱中硝磺草酮的最大值分布在15~21cm处,水稻土土柱层15~21cm中硝磺草酮的含量达到27.35mg/kg,低于盐碱土的39.07mg/kg,显示出较强的淋溶特性。这与硝磺草酮在水中的溶解度较大、土壤吸附性能比较弱有关。作为一种弱酸性除草剂,其 pK_a 为3.1^[19],离子化程度因pH值而异,解离过程见图4。同所有的弱酸性物质一样,硝磺草酮的电离不能单纯根据土壤的pH值,而是由于土壤表层和水溶液相互作用的结果。随着pH值增大,在水中的溶解度增强,农药在土壤中的淋溶性随之增大,吸附性能降低。吸附研究表明,水稻土及盐碱土上硝磺草酮的吸附常数 K_d 分别为3.79,盐碱土为3.11。本试验不同土壤的pH值依次为宜兴水稻土(5.95)、盐城盐碱土(8.40),硝磺草酮在pH值较大的盐城盐碱土中吸附性能要比pH值较小的宜兴水稻土中弱。因此,土壤pH值是影响硝磺草酮在土壤中淋溶特性的主要因素。硝磺草酮在pH值相对较高的盐城盐碱土中淋溶性比宜兴水稻土中更强,有近4%被淋溶下来。硝磺草酮在不同土层中的含量见表2。

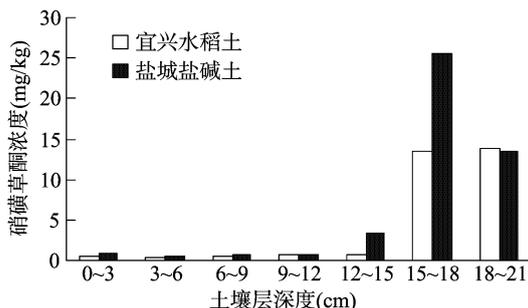


图3 硝磺草酮在土柱中的垂直分布(去离子水淋溶)

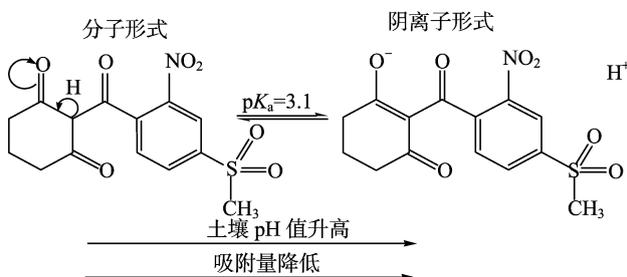


图4 硝磺草酮在不同pH值下的解离平衡

去离子水淋出液中硝磺草酮的含量分布特征见图5。0~4h未有淋出液,4h之后的淋出液中硝磺草酮的含量最高,随着时间越长,浓度降低,说明土柱中的硝磺草酮具有较强的迁移能力,极易被淋溶。盐城盐碱土土柱淋出液中硝磺草酮含量明显大于宜兴水稻土土柱,具有更强的淋溶特性。

表2 硝磺草酮在不同土层中的含量

土层(cm)	硝磺草酮含量(%)	
	宜兴水稻土	盐城盐碱土
0~3	1.22	2.00
3~6	0.84	1.05
6~9	1.17	1.53
9~12	1.27	1.46
12~15	1.29	7.08
15~18	27.01	54.38
18~21	28.03	28.63
淋出液	2.21	3.66

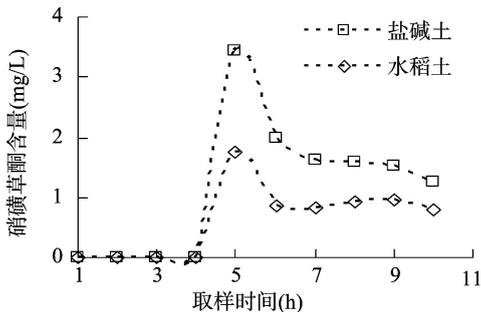


图5 去离子水淋出液中硝磺草酮的含量

2.2 淋溶液 pH 值对硝磺草酮淋溶的影响

分别以 pH 值为 9.0、6.8、4.0 淋溶液处理宜兴水稻土(图6、图7),分析结果,淋溶后硝磺草酮在土层中的含量分布规律均为 15~21 cm 层 > 9~15 cm 层 > 0~9 cm 层;硝磺草酮淋出总量分别达到 1.16、0.30、0.37 mg。不同处理之间比较,各土层中硝磺草酮残留量变化规律为 pH 值 6.8 处理 > pH 值 4.0 处理 > pH 值 9.0 处理,但 pH 值 6.8 和 pH 值 4.0 的差异不显著。碱性淋溶液条件下,淋出效果差异明显增大,残留量显著减小^[20]。因此,淋溶液 pH 值对硝磺草酮淋出量有较大影响。

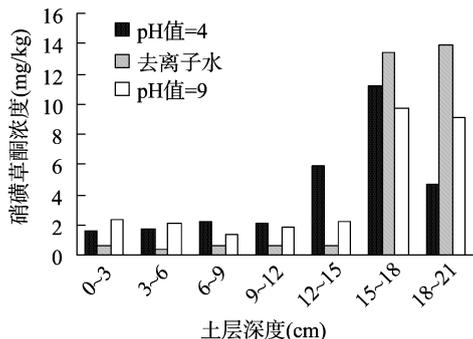


图6 淋溶液 pH 值对硝磺草酮在水稻土柱中的垂直分布的影响

随着淋溶液 pH 值的增加,淋溶量增加。一是过多的 OH⁻ 与宜兴酸性土壤表面电荷 H⁺ 结合,使土壤胶体活性位点变少,进而使土壤胶体对有机农药的吸附性能下降^[21],因此淋溶液 pH 值升高后,硝磺草酮的淋溶性能会有所增加;二是硝磺草酮为弱酸性离子型有机物,在偏碱性的淋溶液中电离成阴离子,众多研究表明,农药阴离子在土壤有机质中几乎不吸附,分子形态的农药才是土壤吸附的主要形态^[22];分子形态的农药在土壤中的吸附主要是土壤有机质的分配作

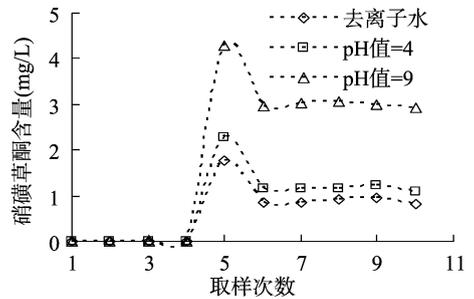


图7 不同淋出液中硝磺草酮的含量(宜兴水稻土)

用。因此在偏碱性淋溶液中,硝磺草酮淋溶量也相应增加。

3 结论

采用物理模拟人工降雨的方法,在暴雨条件下硝磺草酮在宜兴水稻土和盐城盐碱土中的淋溶动态进行了研究。结果表明,在盐城盐碱土中经过 10 h 淋溶,该农药主要分布在 15~21 cm 的土壤中,并随深度的增加,其驻留量越来越大,并且在淋出液中能收集到近 4%;在宜兴水稻土中,由于土壤 pH 值降低,对农药的吸附增加,而使淋溶性能减弱。所以盐城盐碱土淋溶特性大于宜兴水稻土的淋溶特性。影响淋溶的主要因素为土壤 pH 值和淋溶液 pH 值的变化。

硝磺草酮在土壤中具有较强的淋溶性。结合硝磺草酮的吸附和降解特性,该农药对地下水的污染风险较大,特别是在碱性土壤上施用,生产应用中应引起关注。

参考文献:

- [1] Papadopoulou - Mourkidou E, Karpouzas D G, Patsias J, et al. The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the North part of the basin [J]. Science of the Total Environment, 2004, 321(1/2/3): 127 - 146.
- [2] Meijer S N, Shoeib M, Jantunen L M, et al. Air - soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. I. Field measurements using a novel in situ sampling device [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(7): 1292 - 1299.
- [3] Yang D, Qi S H, Zhang J Q, et al. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 89: 59 - 65.
- [4] Arias - Estévez M, López - Periago E, Martínez - Carballo E, et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2008, 123(4): 247 - 260.
- [5] 吴艳芳,徐家俊,李治国,等. 硝磺草酮的高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2009, 48(3): 183 - 184.
- [6] 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 Environmental Quality, 2002, 31(2): 613 - 618.
- [7] Durand S, Sancelme M, Besse - Hoggan P, et al. Biodegradation pathway of mesotrione; complementarities of NMR, LC - NMR and LC - MS for qualitative and quantitative metabolic profiling [J]. Chemosphere, 2010, 81(3): 372 - 380.

孙菁菁,朱米家,张弛,等. 施氮量对麦田土壤微生物热代谢活性的影响[J]. 江苏农业科学,2015,43(6):324-326.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.06.106

施氮量对麦田土壤微生物热代谢活性的影响

孙菁菁,朱米家,张弛,姚俊

(北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

摘要:为了评价氮肥对土壤生态环境的效应,通过大田试验,应用微量热技术研究了麦田土壤不同土层中微生物热代谢活性的变化以及在不同施氮量处理下微生物活性分布的情况。结果表明,随着土层的加深,功率时间曲线由陡变缓;同时施肥也改变了微生物的活性,长期不施肥处理与施肥处理的0~30 cm土层的微生物活性差异不大,但随着土层的加深不施肥处理微生物活性急剧下降;而施氮180 kg/hm²处理下0~30 cm土层与30~60 cm土层的微生物活性相近,施氮300 kg/hm²处理下30~60 cm土层和60~90 cm土层的微生物活性相差不大。相关性分析显示,施氮量与微生物生长速率*k*呈显著负相关。可见,不同土层有着不同的微生物活性,不同施氮处理改变了微生物的垂直分布情况。

关键词:微生物活性;微量热;施氮量;土壤;相关性

中图分类号:S154.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)06-0324-03

土壤微生物是土壤的重要组成部分,是土壤中物质转化和养分循环的主动动力^[1];土壤酶是土壤系统中最活跃的组分之一,参与土壤中一系列的生物化学反应过程。土壤微生物活性的高低和土壤酶活性的变化反映着土壤中物质代谢的旺盛程度,在维持土壤生产力方面起着重要的作用,是土壤肥力的重要指标^[2]。氮肥是农作物生产中需求量最大的肥料^[3],施入土壤后一方面改变了土壤理化性质^[4]等土壤微生物生存的环境条件,直接或间接地引起土壤酶活性的变化^[5];另一方面施肥促进作物的生长,特别有利于作物根系的生长发育,作物根系能分泌丰富的对微生物生长有益的物质如酶、维

生素和氨基酸等,促进了微生物的生长,提高了微生物的活性^[6],同时影响到土壤酶的活性。

小麦是三大谷物之一,是我国重要的粮食作物,华北平原地区是我国小麦的主要生产基地^[7],在我国粮食安全中发挥着重要的作用。氮肥的施入在不断提高该地区综合生产力的同时,如何减少肥料带来的负面环境效应^[8],是华北平原农业生产中既重要又紧迫的问题。本研究通过微量热技术分析氮肥对麦田土壤不同土层微生物代谢活性的影响,旨在为农田生态系统的结构和功能研究提供土壤微生物方面的依据。

1 材料与与方法

1.1 研究区概况

田间试验于2010年6月在河北省保定市大田试验基地开始进行。该基地位于华北平原(110°15'~122°43' E, 34°36'~45°45' N),属于温带季风气候,年平均气温12℃,

收稿日期:2015-01-19

基金项目:国家自然科学基金(编号:40925010)。

作者简介:孙菁菁(1986—),女,河北保定人,博士研究生,主要从事土壤微生物方面的研究。E-mail:ligong11@126.com。

[8] Pileggi M, Pileggi S A, Olchanheski L R, et al. Isolation of mesotriphone-degrading bacteria from aquatic environments in Brazil [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(11):1127-1132.

[9] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[S]. 北京:国家环境保护总局,2003.

[10] Akyol N H, Yolcubal I, Yüksel D I. Sorption and transport of trichloroethylene in caliche soil[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6):809-816.

[11] Bulle C S, Samson R, Deschenes L. Transport of chlorinated dioxins and furans in soil columns: Modeling pentachlorophenol pole-treatingoil influence[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(2):117-123.

[12] 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.

[13] 孔德洋,许静,李屹,等. 除草剂毒草胺在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. *环境化学*, 2012, 31(11):1736-1740.

[14] 王玉军,张铎,李文朋,等. 毒死蜱在土壤中的淋溶规律[J]. *农药*, 2012, 51(2):114-116,126.

[15] 韩丙军,汤建彪,林靖凌,等. 气象色谱法测定茶饮料中腐霉利、

哒螨灵、高效氯氰菊酯残留[J]. *江苏农业科学*, 2012, 40(4):290-291.

[16] 李岩,于荣,姜宜飞,等. 硝磺·莠去津550克/升悬浮剂高效液相色谱分析方法研究[J]. *农药科学与管理*, 2010, 31(5):41-44.

[17] 殷春涛,陈天明,严金龙. 反相高效液相色谱法测定水中的硝磺草酮农药[J]. *光谱实验室*, 2013, 30(5):2492-2495.

[18] 何利文,石利利,孔德洋,等. 吡喃丹和阿特拉津在土壤中的淋溶及其影响因素[J]. *生态与农村环境学报*, 2006, 22(2):71-74.

[19] 殷春涛,陈天明,崔立强,等. 典型土壤中除草剂甲基磺草酮降解特性研究[J]. *江苏农业科学*, 2014, 42(5):253-255.

[20] 王玉军,刘会青,李业东,等. 多菌灵在原状土中的淋溶特性[J]. *农药*, 2013, 52(1):41-44.

[21] 吴卫星,单正军,孔德洋,等. 2,4-二氯苯氧基乙酸在土壤中的吸附淋溶特性[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4):691-695.

[22] 李克斌,刘维屏,周瑛,等. 灭草松在土壤中吸附的支配因素[J]. *环境科学*, 2003, 24(1):126-130.