

杨凤,郑露奇,曾雯琪,等.吡虫啉在棉土中的吸附-解吸、消解与淋溶特性[J].环境科学与技术,2025,48(3):67-75. Yang Feng, Zheng Luqi, Zeng Wenqi, et al. Adsorption/desorption, dissipation and leaching behavior of imidacloprid in typical soil of cotton-field[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(3): 67-75.

吡虫啉在棉土中的吸附-解吸、消解与淋溶特性

杨凤, 郑露奇, 曾雯琪, 节梦蕾,

杨亚磊, 景伟文*

(新疆农业大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要:该研究通过实验室和田间试验评估了吡虫啉农药在新疆地区棉花种植土壤中的吸附-解吸、消解特性和浸出潜力。吸附-解吸试验(采用振荡平衡法)的结果表明, Freundlich等温模型能较好地描述其吸附-解吸特性, 测得 K_f 值为2.318, 吸附系数($1/n_{\text{ads}}$) >1 , 吸附等温线属于S型, 吡虫啉在供试土壤内部的吸附为非线性分配过程, 吸附自由能(ΔG)小于40 kJ/mol, 说明吡虫啉以自发的物理吸附机理为主。随着吡虫啉浓度的增加, 吸附量逐渐增加。计算有机碳吸附常数(K_{oc})为421 mL/g ($200 < K_{\text{oc}} \leq 1\ 000$, IV级), 证明吡虫啉在该土壤中属于较难吸附, 具有“中等移动性”。解吸动力学与吸附动力学趋势相似, 测得的 K_f 值为0.543, 说明吡虫啉易被该土壤解吸, 且解吸呈负滞后性。室内土柱淋溶试验的结果表明, 吡虫啉的最大含量分段在5~15 cm, 依据《化学农药环境安全评价试验准则》中农药移动性等级划分标准, 吡虫啉在供试土壤中属于难淋溶性农药。相比于室内试验, 田间试验的结果表明吡虫啉在田间各土层中的迁移速度较慢, 但最终随时间的推移从土壤表层运动到深层, 且在田间浅层土壤中的移动速率较深层土壤快。吡虫啉在各土层中的半衰期较短(2.81~8.41 d), 按照《农作物中农药残留试验准则》(NY/T 788-2018)标准划分, 吡虫啉属于易消解农药。利用GUS指数法, 结合田间试验的结果进行验证, 认为吡虫啉的淋溶性与其易消解性有关。吡虫啉施用量越高, 淋溶量越大, 随着吡虫啉初始淋溶量的增加, 淋溶强度会增强。腐殖酸对土壤中的吡虫啉具有截留作用。总体上看, 吡虫啉施用后在供试土壤中属于难吸附、易解吸, 易于消解而难淋溶, 虽环境风险不高, 但仍应控制用量, 科学施用。

关键词:吡虫啉; 吸附; 解吸; 消解; 淋溶

中图分类号:X53;X592 **文献标志码:**A **doi:**10.19672/j.cnki.1003-6504.1869.24.338 **文章编号:**1003-6504(2025)03-0067-09

Adsorption/Desorption, Dissipation and Leaching Behavior of Imidacloprid in Typical Soil of Cotton-field

YANG Feng, ZHENG Luqi, ZENG Wenqi, JIE Menglei,

YANG Yalei, JING Weiwen*

(College of Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: This paper elaborates on the evaluation of adsorption/desorption, dissipation characteristics and leaching potential of imidacloprid pesticide in cotton-planting soil collected from Xinjiang region by both laboratory and field experiments. As a result of the adsorption/desorption test (using oscillating equilibrium method), the Freundlich isotherm model could better describe the adsorption/desorption characteristics of imidacloprid. K_f value measured is 2.318, the adsorption coefficient ($1/n_{\text{ads}}$) >1 ; the adsorption isotherm is categorized as S type, the adsorption of imidacloprid onto the test soil is a nonlinear process and the adsorption free energy (ΔG) is less than 40 kJ/mol, indicating that imidacloprid adsorption is mainly in line with spontaneous physical adsorption mechanism, and with the increase of imidacloprid concentration, the adsorption amount gradually increased as well. The organic carbon adsorption constant K_{oc} being calculated is equal to 421 mL/g ($200 < K_{\text{oc}} \leq 1\ 000$, Grade IV), which means that imidaclopr is relatively difficult to be adsorbed on the test soil, having “medium mobility”, and the desorption kinetics is similar to adsorption kinetics; and K_f value measured is 0.543, indicating that the desorption of imidacloprid is relatively easy, and the desorption midacloprid has a trait of negative hysteresis. Further, results of the laboratory soil-column leaching test show that the maximum content of imidacloprid appeared in the range 5~15 cm of soil layer, so

according to the mobility classification standard of pesticides in the Guidelines for Environmental Safety Evaluation of Chemical Pesticides, imidacloprid belongs to non-leachable pesticide, which is also proved by the results of the field experiment. Compared with the results of the laboratory soil-column leaching test, the results of field experiment show that the migration rate of imidacloprid in each of the soil layers in the field is slow, but eventually, imidacloprid moves gradually from the surface layer to the deep layer, and the travel rate of imidacloprid in shallow soil layers is faster than that in deep soil layers; and the half-life of imidacloprid in each soil layer is relatively short (2.81~8.41 d), and according to the Guideline for the Testing of Pesticide Residues in Crops (NY/T 788-2018), imidacloprid is categorized as the easy digestion pesticide. The results obtained with regard to the analysis by GUS index method suggest that the un-leachability of imidacloprid in the test soil is related to its characteristic of readily dissipation, and the more the amount of imidacloprid is applied, the more the leaching amount of it. As the initial leaching amounts of imidacloprid increase, the degree of leaching is intensified; besides, it is found humic acid has a retention effect on imidacloprid mobility. On the whole, imidacloprid applied to field soil is difficult to be adsorbed onto soil; however, easy to be desorbed and dissipated, in addition, being difficult to be leached out from the soil. In general the environmental risk of imidacloprid is not so high, yet it should still be applied to farmland soil carefully and scientifically in regard to proper dosage and method.

Key words: imidacloprid; adsorption; desorption; dissipation; leaching

农药的生产和使用在世界范围内日益增加,农药施用后,只有不到5%能到达植物靶标被植物吸收,其余的大部分将进入土壤、水体等环境^[1]。农药在环境中的行为和归宿主要取决于它们在土壤中的各种物理、化学和生物过程^[2],因为这些吸附-解吸、淋溶和消解等行为,控制着农药消散以及向其他环境组分(空气、水和生物群等)的移动。农药进入土壤后会与土壤发生吸附-解吸及淋溶等相互作用。吸附是决定农药在土壤中迁移和归趋的主要因素^[3],它对农药在土壤中的降解、挥发以及淋溶等环境行为有着重要的影响。解吸是控制农药分子向外释放的过程,对农药的最终归宿起着重要作用。淋溶是指农药在土壤中随水垂直向下移动的能力,是农药在水与土壤颗粒之间吸附、释放及再分配的综合过程,是评价农药对地下水有无污染风险的重要依据^[4]。

关于吡虫啉(imidacloprid, 1-(6-氯-3-吡啶甲基)-N-硝基咪唑-2-亚胺)在土壤中的吸附行为,一般认为非离子型的烟碱类农药更容易受到有机质和土壤理化特性的影响,这些特性一般包括土壤质地、有机质含量、pH、阳离子交换容量、电导率、湿度及黏粒的含量等。土壤中不同的有机质含量和种类,可以通过官能团之间的作用、离子交换作用、改变农药的溶解性等途径影响农药的吸附-解吸行为^[5]。Kandil等^[6]采用批量平衡试验研究了吡虫啉的吸附-解吸特性,认为土壤类型(黏土)和腐殖酸是控制土壤吸附的主要因素,其解吸存在滞后性。Bansal^[7]指出吸附与土壤中的有机质含量和阳离子交换容量成正比,与pH值成反比,且当土壤有机质含量较低时,土壤的其他性质如土壤类型、pH值和黏土含量可能对其吸附的影响较大^[8]。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^[9,10]。虽然吡虫啉的环境行为研究在国内外均已开展,但由于各地土壤理化性质不同,使得研究结果不尽一致。

淋溶是土壤表层的某种物质随水流动至下方土层的行为。关于农药在土壤中移动性的研究,研究者认为土壤含水量、有机质含量、土壤质地和农药施用浓度是必须考虑的因素^[11],这方面的研究多是在室内利用土柱法或土壤薄层层析法进行^[12]。在室内模拟条件下所用的供试土壤其自然结构状态已被破坏,土壤处于比较均匀的分布状态,不存在由于植物根系生长、动物活动(如蚯蚓等)或其他变化(如土壤含水率变化引起的裂缝等)所形成的土壤孔隙(或间隙)等,这些容易引发田间优势流的因素对农药的淋溶迁移有着很大影响,因此所得结果与实际情况可能有所偏离^[13],但是聚焦田间土壤实际情况的研究则较为少见。

新疆是我国最大的产棉区。在棉花的种植过程中,吡虫啉是防控棉花病虫害常用药之一。了解吡虫啉在棉田土壤中的环境归趋对于指导农田合理施药,保证增产增收,提高农药使用的经济效益、生态效益和棉花产业的可持续发展具有重要意义。农药在土壤中的吸附、解吸和淋溶行为与土壤的理化性质密切相关。作为干旱地区生态类型的典型代表,新疆地区的土壤具有独特的理化性质,例如土质偏碱性,有机质含量相对较少,这些因素决定了吡虫啉在该地区土壤中不同的环境行为,但目前该方面的研究比较缺乏。本文采用振荡平衡法测定吡虫啉在该地土壤中的吸附-解吸特性,同时对吡虫啉的浸出移动性通过

室内土柱试验并结合田间试验进行综合评价,为全面了解吡虫啉在新疆地区土壤中的环境行为预测和评价其在环境中的风险提供理论研究基础。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

LC-20AB 型高效液相色谱仪(日本岛津公司, SPD-M20A 检测器);GL-20G-Ⅱ离心机(上海安亭科学仪器厂);水浴恒温振荡器(江苏科析仪器有限公司);AL204 电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)等。

吡虫啉标准品(纯度>98.1%)购自北京坛墨质检科技有限公司;吡虫啉农药(25%可湿性粉剂,河北志诚生物化工有限公司);乙腈、甲醇(均为色谱纯)购自 Sigma Aldrich 公司;QuEChERS 萃取盐材料试剂盒和 C18 固相萃取小柱购自深圳逗点生物技术有限公司;腐殖酸(HA 纯度>90%)购自上海麦克林生化科技有限公司;无水氯化钙(分析纯)购自上海冠戈实业有限公司;石英砂(分析纯)购自天津永晟精细化工有限公司,0.22 μm 有机相微孔滤膜购自浙江郭店桃园医疗化工仪器厂。

1.2 供试土壤

供试土壤采自新疆棉花的主要种植区(新疆生产建设兵团农七师 125 团棉花种植基地)的空白土壤,土壤样品经风干、研碎后过 40 目筛备用。土壤类型为砂壤土,pH 为 8.01,阳离子交换量为 22.96 cmol/kg,盐度电导值 560.72 μS/cm,有机质含量(OM)为 0.95%。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附与解吸试验

吸附动力学试验:称取 5.0 g 供试土壤于 50 mL 离心管中,按水土比 5:1 加入 25.0 mL 浓度为 5.0 mg/L 的吡虫啉溶液(含 0.01 mol/L CaCl₂,下同)于水浴振荡器((25±2)℃)充分振荡,定时移取悬浮液于 4 000 r/min 下离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜后测定吡虫啉的含量。以 CaCl₂水溶液为空白对照,每组处理设 3 次重复(下同)。等温吸附试验:在含有 5.0 g 土壤的 50 mL 离心管中,分别加入 25.0 mL 浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的吡虫啉溶液,振荡 12 h 后取土壤悬浮液,其余步骤同动力学试验。解吸试验:吸附试验结束后,移出上清液,再补充等体积的空白 CaCl₂溶液进行振荡,定时取样后待测。

1.3.2 土柱淋溶试验

预先在 PVC 管(总长 50 cm,内径 3.8 cm)底部垫一层滤纸,再装入高度为 1 cm 左右的石英砂。称取 350 g 供试土壤(空白或向其中添加 0.5%~2.0% 的外源

腐殖酸)制成 25 cm 高的土柱,加入 0.01 mol/L 的 CaCl₂ 溶液,静置 24 h(使溶液与土壤之间吸附达到平衡)。在土柱上端覆盖 1 cm 厚石英砂,并加盖一层滤纸,加入 10.0 mL 吡虫啉溶液(0.5~5.0 mg/L),再以 300~1 200 mL (30 mL/h,相当于降雨 150 mm/h)的 CaCl₂溶液模拟降雨量进行淋溶,收集淋出液。淋溶结束后,将土柱均匀分成 5 段,测定不同高度土柱及淋出液(LR)中吡虫啉的含量。

1.3.3 田间土壤中的迁移试验

田间试验点设置在新疆奎屯农七师 125 团 22 连棉花种植区,试验时间为 2021 年 9~10 月。选取 20 m² (5 m×4 m)的空白棉田区为试验区,试验区铺设滴灌带(间隔 20 cm²,共 21 条)用于滴灌。使用手动喷雾器(新加坡利农 AGROLEX HD400)将吡虫啉农药推荐剂量(制剂量 300 g/hm²)均匀喷施于土壤表层(无作物)。喷施后开始滴灌(水流量为 5 L/h,10 h),滴灌结束后使用取土器去除表层土壤间隔取样,每个位置取 25 cm 土柱(分 5 段)。样品及时保存于-10℃的冰箱中待测。在整个试验期间,温度变化范围 12~36℃,总降雨量 2.2 mm。

1.4 分析与测定

1.4.1 样品提取

土壤:称取 10.0 g 土样于 50 mL 离心管中,加入 20.0 mL 0.1% 甲酸-乙腈提取溶剂,振荡 5 min 后加入盐析材料,摇匀,再次振荡 5 min 后超声 3 min,于 4 000 r/min 下离心 5 min,取 2.0 mL 上清液快速加入 C18 固相萃取小柱中,振摇均匀后过 0.22 μm 滤膜后待测。

水样:取 20.0 mL 淋出液于 50 mL 分液漏斗中,加入 NaCl 至饱和,用 20 mL 二氯甲烷萃取后合并有机相于旋转蒸发仪中蒸至近干,用乙腈定容至 2.0 mL、过 0.22 μm 滤膜后待测。

1.4.2 HPLC 分析条件

色谱柱:ODS-3(4.6 mm×250 mm,5 μm);检测波长:270 nm;流动相:甲醇:水=30:70(V:V);柱温:30℃;流速:0.7 mL/min;进样量:20 μL。在上述色谱条件下,吡虫啉的保留时间为 3.09 min,外标法定量。

1.5 数据处理

根据《化学农药环境安全评价实验准则 第 1 部分:土壤降解试验》^[14]进行如下计算。

按照土壤吸附前后水溶液中吡虫啉浓度的变化,推算达到平衡时土壤对吡虫啉的吸附量 C_s:

$$C_s^{\text{ads}} = (C_0 - C_e^{\text{ads}}) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$C_s^{\text{des}} = (C_0 - C_e^{\text{ads}} - C_e^{\text{des}}) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中, C_s^{ads} 为吸附平衡时的吸附量, mg/kg; C_0 为溶液中吡虫啉的初始浓度, mg/L; C_e^{ads} 为吸附平衡时吡虫啉的浓度, mg/L; C_s^{des} 为解吸平衡时的吸附量, C_e^{des} 为解吸平衡时溶液中吡虫啉的浓度, v 为吸附平衡时溶液的体积, mL; m 为称取土壤样品的质量, g。

计算吸附率 $A(\%)$ 和解吸率 $D(\%)$:

$$\text{吸附率: } A = \frac{C_0 - C_e - C_{\text{空白}}}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{解吸率: } D = 100 \times [C \times V - (V_0 - V) \times C_e] / x \quad (4)$$

式中, C_e 为吸附后溶液中吡虫啉的浓度, mg/L; $C_{\text{空白}}$ 为不加土壤的溶液中吡虫啉的浓度, mg/L; C 为解吸后溶液中吡虫啉的浓度, mg/L; V 为解吸后溶液的体积, mL; V_0 为水溶液的体积, mL; x 为吸附土壤中的农药含量, mg。

吸附和解吸拟合模型^[15,16]:

$$\text{Freundlich 模型: } C_s = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$\text{Langmuir 模型: } C_s = \frac{K_L C_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\text{Linear 模型: } C_s = K C_e + b \quad (7)$$

式中, C_s 为平衡时吡虫啉的吸附量, mg/kg; C_e 为平衡时水相中吡虫啉的浓度, mg/L; K_f 、 K_L 、 K 分别为 Freundlich、Langmuir、Linear 模型的吸附常数; $1/n$ 为吸附系数; C_m 为最大吸附量, mg/kg; b 为常数。

以有机碳含量表示的有机碳吸附常数 K_{oc} 、吸附自由能 (ΔG , kJ/mol) 的计算公式如下:

$$K_{oc} = \frac{K_f}{OC} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{oc} \quad (9)$$

式中, OC 为土壤有机碳含量(%), $OC = OM/1.724$, $OC = 0.55\%$; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; T 为绝对温度, K。

各段土壤及淋出液中农药含量的质量分数 $R_i(\%)$ 计算如下^[17]:

$$R_i = \frac{m_i}{m_0} \times 100\% \quad (10)$$

式中, m_i 为各段土壤及淋出液中农药质量, mg; $i=1, 2, 3, 4, 5$, LR 分别表示 0~5、5~10、10~15、15~20、20~25 cm 土层和淋出液; m_0 为农药添加总量, mg。

1.6 分析方法

在 0.1~50.0 mg/L 范围内, 按照上述前处理方法和色谱条件得标准曲线的线性回归方程: $y = 191\,652x + 1\,218.5$, 相关系数 $R^2 = 0.999\,9$ 。测得土壤和 LR 中吡虫啉的回收率分别为 94.60%~107.60%、95.31%~106.00%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.69%~0.90%、0.36%~0.84%, 定量限 (LOQ) 为 0.001 5、0.001 3 mg/kg, 检出限 (LOD) 为 0.001 0、0.001 6 mg/kg。结果符合分析标准要求^[18]。

2 结果与讨论

2.1 吸附特性

吡虫啉在土壤中的吸附动力学测定结果见图 1。数据结果显示吡虫啉没有因微生物分解、水解或光解而发生明显的降解。吡虫啉在土壤中的吸附动力学过程分两步完成(图 1): 快速吸附和慢速吸附, 前 2 h 为快速吸附阶段, 此时土壤中空置的吸附位点较多, 吡虫啉溶质分子首先附着在土壤细小颗粒表面, 沿着扩散阻力最小的径向方向运动, 吸附速率较大, 吡虫啉被很快吸附到土壤表面, 其表观吸附量不断增加。2 h 后为慢速吸附阶段。此时吡虫啉分子大量占据土壤颗粒的表面, 土壤表面的吸附位点几近饱和, 吡虫啉分子开始克服土壤内部狭窄孔径的巨大阻力向土壤内部中的孔隙缓慢迁移和扩散^[19], 最终进入到土壤微孔中。12 h 后由于吸附行为的推动力逐渐减弱, 当土粒的全部吸附点位都被吡虫啉分子占据时, 致使吸附趋于平衡。此时最大吸附量约为 9.63 mg/kg, 吸附率达 38.50%。

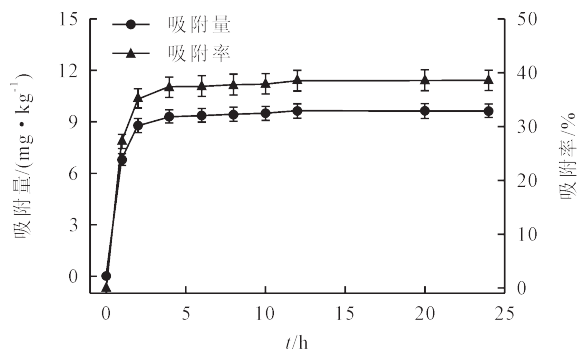


图1 吡虫啉在土壤中的吸附动力学曲线 ($5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Fig.1 Adsorption kinetic curves of imidacloprid in soil

吸附等温线适用于分析农药从液相到固相的迁移过程及界面上吸附分子的状态。测定吡虫啉的吸附等温线结果如图 2 所示。由图可知, 随着吡虫啉浓度的增加, 吸附量逐渐增加。利用 Freundlich、Langmuir、Linear 3 种等温模型对吡虫啉的吸附特性进行拟合, 由 R^2 可知(表 1), Freundlich 等温线模型能较好地描述吡虫啉在供试土壤中的吸附过程。从吸附过程的性质来看, 测得 $n_{\text{ads}} < 1$, 为非线性吸附, 表明此吸附为线性分配过程和非线性的表面吸附过程共同作用下的不均匀多层吸附^[17]。一般认为土壤有机质的非均质性是引起吸附等温线出现非线性的关键因素。测得吸附系数 $1/n_{\text{ads}} > 1$, 表明该吸附等温线属于 S 型^[20], 即在低浓度的情况下, 吡虫啉与土壤的亲合力比和水相的亲合力要弱; 随着浓度的增加, 吡虫啉与土壤亲合力增加, 吸附增加。吸附常数 K_f 值通常用来反映非离子型农药在土壤中的吸附能力, 评价其

在土壤中的移动性,是环境及生物潜在危害性风险评估的重要指标之一^[21]。与文献值相比,测得的 K_f 值较小,说明该土壤对吡虫啉的吸附较弱。按照《化学农药环境安全评价试验准则》,计算有机碳吸附常数 K_{oc}

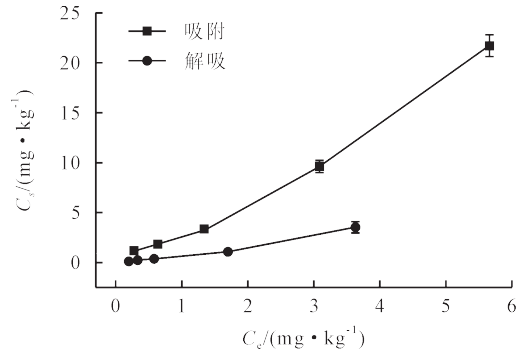


图2 吡虫啉在土壤中的吸附-解吸等温线
Fig.2 Adsorption and desorption isotherms of imidacloprid in soil

表1 吡虫啉在土壤中的吸附-解吸等温特性参数
Table 1 Parameters of adsorption-desorption isothermal characteristics of imidacloprid in soil

类型	Freundlich 模型			Langmuir 模型			Linear 模型			HI
	K_f	$1/n$	R^2	K_L	C_m	R^2	K	b	R^2	
吸附	2.318	1.288	0.998 2	0.168	36.777	0.869 5	3.861	6.525 0	0.284 4	1.126
解吸	0.543	1.450	0.995 7	0.335	5.122	0.818 7	0.987	5.310 1	0.363 1	

2.2 解吸特性

解吸是吸附的逆过程。解吸动力学显示(图3),吡虫啉的解吸与吸附趋势相似,也存在“快”和“慢”2个阶段,12 h左右达到平衡,此时最大解吸量为8.52 mg/kg,解吸率约为88.75%,说明有一部分吡虫啉未完全解吸出来。

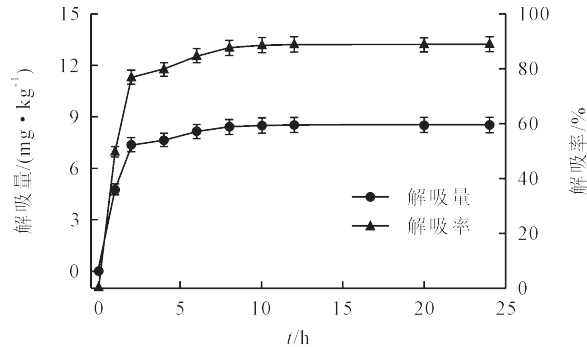


图3 吡虫啉在土壤中的解吸动力学曲线(5.0 mg·L⁻¹)
Fig.3 Desorption kinetic curves of imidacloprid in soil

Freundlich 等温模型显示解吸系数 $1/n_{des}$ 不等于1,表明吡虫啉的解吸曲线为非线性,与吸附曲线一致^[24]。解吸曲线的 K_f 值表征土壤对农药解吸能力的强弱,测得的 K_f 值明显小于文献值,说明吡虫啉易被该土壤解吸。解吸曲线的 K_f 值小于吸附曲线,表明解吸并不是吸附的可逆过程,存在滞后现象^[25]。同时,从不可逆吸附程度的量化指标HI(滞后性系数,其大小为 $1/n_{des}$ 与 $1/n_{ads}$ 的比值)来看(表1), $HI=1.126>1$,表明吡虫啉在该土壤中的解吸具有负滞后作用,其易于解吸的特性导致对该地土壤污染风险较小。

为421 mL/g($200<K_{oc}\leq1\ 000$, IV级),证明吡虫啉在该土壤中属于较难吸附,具有“中等移动性”。
土壤吸附自由能(ΔG)的大小是反映土壤吸附特性的重要参数^[8]。计算得到土壤对吡虫啉的 ΔG 为-13.63 kJ/mol,且绝对值较大,表明该吸附过程是高度自发进行的,以物理吸附为主^[22]。根据 Von Oepen 等测定的各种作用力所引起的吸附热(ΔG 的绝对值)变化范围(疏水键 5 kJ/mol,范德华力 4~10 kJ/mol,氢键 2~40 kJ/mol,离子交换 40 kJ/mol,偶极键 2~29 kJ/mol,化学键>40 kJ/mol)可知^[23],吡虫啉在该土壤中可能存在疏水键、范德华力、氢键、偶极键等作用力,没有化学键,进一步证明该吸附为表面吸附过程,范德华力占主导作用,吸附作用较小从而易发生解吸作用。

吸附和解吸是影响农药在土壤中淋溶浸出的最重要过程之一,因为它控制着土壤中可运输的农药量。影响农药在土壤中吸附和解吸过程的因素包括内因和外因2部分:内因主要与农药的分子结构和性质有关。吡虫啉为非离子极性分子,含有硝基、氮、硫、氯等极性基团,这些基团中,如硝基氧、吡啶环中的氮可以与土壤中腐殖酸羟基上的氢原子形成氢键,咪唑啉环中氨基上的氢也可与腐殖酸羟基上的氧原子形成氢键,这些决定了它可以被土壤有机物吸附。测得的 K_{oc} 值也表明吡虫啉对土壤有机碳有一定的亲和作用力。但吡虫啉具有一定的水溶性(610 mg/L, 20 ℃)、较低的 K_{ow} 值($\log P=0.57$, 21 ℃)和脂溶性等理化性质,要吸附在土壤表面需要取代已与土壤表明紧密结合的水分子,这是一个高能耗的过程^[26],因此一般认为其在土壤中具有较低的吸附性和易解吸性。
对于外因来说,则主要与土壤的理化特性有关。本地区耕地土壤的特点是pH值、盐度偏高而有机质含量偏少。一般认为土壤的pH值对于分子型农药的吸附和解吸过程影响不大^[27]。关于盐度,当盐离子浓度增加时,会与其他物质竞争土壤表面的吸附位点。此外,由于盐析效应,盐的存在能够影响非电解质物质的溶解性,改变土壤颗粒表面的电荷性质甚至是土壤中有有机碳的移动,从而对物质的吸附和解吸过程产生影响。但是这些研究结果仅限于对疏水性强、离子型物质吸附的影响^[28]。虽然本地区土壤母质含盐量较高,但是耕层土壤由于人类利用程度高,灌耕、熟化

程度也比较高,加上洗、排盐等农业操作措施,耕层土壤盐度得到有效控制。因此,对于吡虫啉,供试土壤对其的吸附应主要考虑土壤有机质的含量。由于供试土壤有机质含量较低,与其他地区的结果相比,测得吡虫啉在该土壤中的吸附 K_d 值较低,且易于解吸^[29]。另外供试土壤质地为砂性壤土,土粒颗粒度大,土粒之间孔隙大,其较低的阳离子交换能力值也证明其有机质和黏粒含量偏少,导致其对吡虫啉产生的吸附作用较弱,有机物难以经孔隙填充过程进入土壤黏粒的层间结构,大多被吸附在无机矿物质表面,这种吸附基本上是可逆的,因此容易解吸出来,滞后性也弱。

2.3 淋溶特性

2.3.1 土柱实验

(1)初始浓度的影响。吡虫啉的土柱实验结果如图4~6。结果表明,不同初始浓度下,吡虫啉在供试土壤的浸出液中均有检出,说明吡虫啉发生了垂直方向的迁移,吡虫啉的最大含量分段在5~15 cm。依据《化学农药环境安全评价试验准则》中农药移动性等级划分标准,吡虫啉在供试土壤中属于难淋溶性农药^[30]。当吡虫啉的初始浓度增加时,虽然吡虫啉在各土层中的分布规律一致,但残留浓度逐渐增加,占比也呈现出逐渐增大的趋势,淋出液(LR)中吡虫啉的总含量也逐渐增加,高剂量处理的土壤淋出量明显

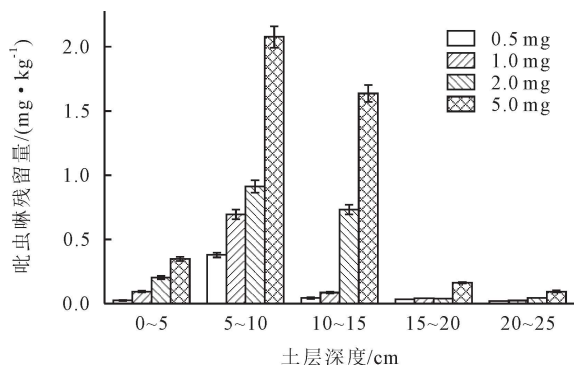


图4 不同添加量的吡虫啉在土柱中淋溶的分布
Fig.4 Effects of different initial concentrations of imidacloprid on soil leaching

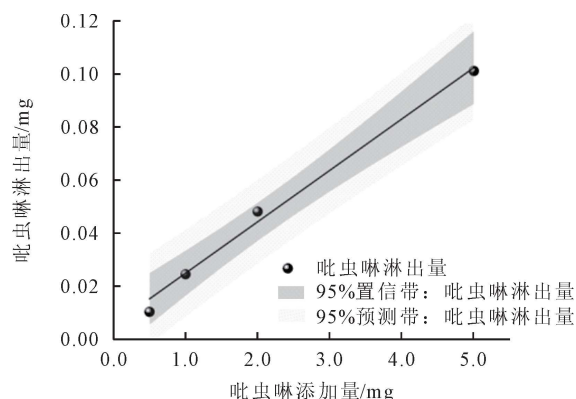


图5 不同添加量的吡虫啉在土柱中淋溶的分布
Fig.5 Effects of different initial concentrations of imidacloprid on soil leaching

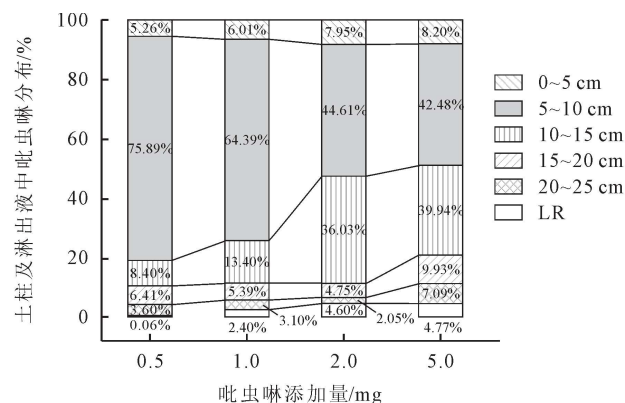


图6 土柱中不同添加量吡虫啉在土层及淋出液中的分布
Fig.6 Distribution of different amounts of imidacloprid in soil layer and leached liquid in soil column

大于低剂量处理的土壤,对二者回归分析,得回归方程为 $y = 0.0194x + 0.0056$, $R^2 = 0.9952$,两者有良好的相关性(图5),说明吡虫啉施用量越高,淋溶量越大。

(2)淋溶量的影响。自然环境中降雨量的大小会影响农药在土壤中的迁移程度,不同淋溶量(模拟降雨)对吡虫啉淋溶过程的影响如图7所示。结果表明,不同淋溶量的吡虫啉在土柱中的淋溶深度有差异。当淋溶量增大时,0~10 cm段吡虫啉的含量逐渐下降,而在15~20 cm段则逐渐增大,表明随着初始淋溶量的增加,农药的淋溶深度增加。这是因为砂壤土孔隙度高,透水透气性良好,初始淋溶量增加使得水分在土壤中的流动加强,导致渗入土层的吡虫啉含量增多,淋溶强度增强。

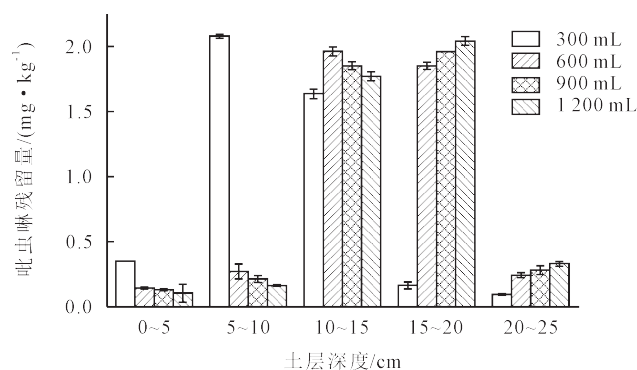


图7 不同体积的淋出量对吡虫啉(5.0 mg · L⁻¹) 在土层中残留量的影响

Fig.7 Influence of different volume leaching amount on residual amount of imidacloprid (5.0 mg · L⁻¹) in soil layer

(3)不同含量腐殖酸的影响。添加不同含量腐殖酸对土柱中吡虫啉淋溶的影响如图8所示。结果表明,添加0.5%和1.0%的腐殖酸后,测得淋出液中吡虫啉的含量分别为0.05、0.03 mg/kg,而添加2.0%的腐殖酸后,此段处淋出液中吡虫啉的含量已低于检测水平,表明腐殖酸的添加减弱了吡虫啉的淋溶。与未添加腐殖酸的结果相比,添加腐殖酸后,吡虫啉的分布变化明显,吡虫啉最大含量出现的土层由5~10 cm向下迁移至10~15 cm,且含量占比随腐殖酸的含量增加明

显提高,表明土壤中添加腐殖酸后,会提高对吡虫啉的吸附能力,增大土壤的吸附容量,从而使得吡虫啉难以淋溶到深层土壤中,减弱了吡虫啉被迅速冲刷淋溶的可能性。

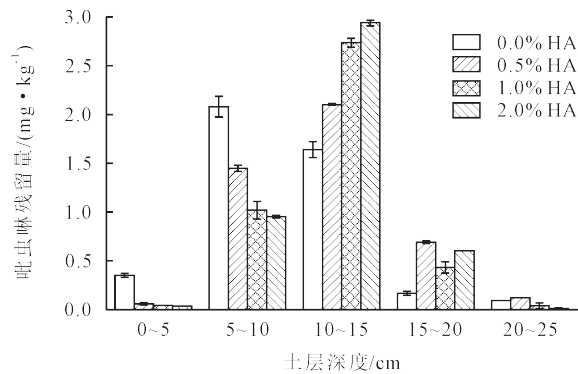


图8 不同含量的腐殖酸对吡虫啉(5.0 mg · L⁻¹)在土层中残留量的影响
Fig.8 Influence of different content of humic acid on residual amount of imidacloprid (5.0 mg · L⁻¹) in soil layer

出现上述结果的原因是腐殖酸的酚羟基、醇羟基上的氢原子可与吡虫啉中的硝基氧、吡啶环中的氮形成氢键,吡虫啉咪唑啉环中氨基上的氢也可与腐殖酸羟基上的氧原子形成氢键导致农药的滞留加强,淋出减弱^[6]。另外,腐殖酸可以改善土壤结构。随着吡虫啉的加入,腐殖酸改善后的土壤结构可能使得水分在土壤中以较为缓慢和稳定的方式流动,减少了吡虫啉

被迅速冲刷淋溶的可能性。

2.3.2 田间试验

在田间环境下测试了吡虫啉的淋溶迁移情况,吡虫啉在各土层中的残留量、半衰期测定结果见图9和表2。由表2可以看出,吡虫啉在各土层中的半衰期较短,表明吡虫啉在各土层中易于消解。随着土层深度增加,吡虫啉的消解速率减慢。有机质含量低对吡虫啉的吸附性弱从而导致表层土中的农药受日光辐射和温度的影响较大。底层土中温度、含水率和微生物量的差异往往导致农药的降解代谢率下降,半衰期增长。

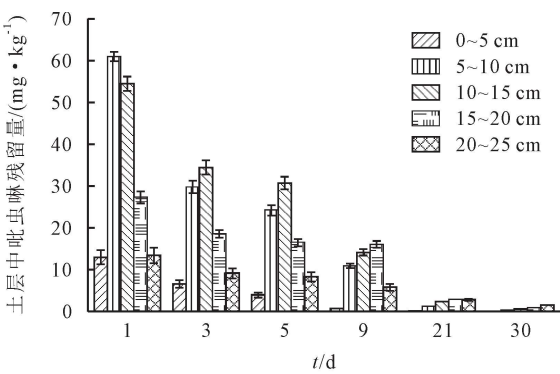


图9 田间不同时间吡虫啉在土层中的残留量
Fig.9 Residual amount of imidacloprid in soil layer at different time in the field

表2 吡虫啉在不同土层中的消解半衰期和迁移指数

Table 2 Dissipation kinetics parameters and GUS of imidacloprid in different soil layers

测试土层/cm	消解动力学方程	R ²	半衰期/d	迁移指数
0~5	y=13.08e ^{-0.246 7t}	0.994 6	2.81	0.62
5~10	y=59.71e ^{-0.199 1t}	0.993 5	3.48	0.75
10~15	y=54.16e ^{-0.137 7t}	0.992 0	5.03	0.97
15~20	y=26.47e ^{-0.086 0t}	0.953 1	8.06	1.25
20~25	y=12.65e ^{-0.082 4t}	0.981 6	8.41	1.27

由图10可知,随着时间的推移,吡虫啉在田间土壤内部发生了明显的移动。在第1天,吡虫啉最高占比在5~10 cm土层,2 d后由于向下移动和重新分配,最高占比迁移到10~15 cm土层中,第9天时最高占比出现在15~20 cm土层,而到第21天,最高占比已移动至土壤最底层。吡虫啉在各土层中的移动速率不同,施药后第1天,最高占比即由0~5 cm转移到5~10 cm,在第3~5天则是10~15 cm土层中的吡虫啉含量达到最高占比,表明吡虫啉在田间浅层土壤中的移动速率较深层土壤快,这可能与浅层土有较疏松的结构有关。相比于室内试验,吡虫啉在田间各土层中的迁移速度较慢,但最终均随时间的推移从土壤表层运动到深层。

基于农药降解半衰期和 K_{oc} , Michael 提出了 GUS(ground ubiquity score) 迁移指数对农药在土壤中的浸出潜力进行评估^[31]: $GUS = \lg(T_{1/2})(4 - \lg K_{oc})$ 。

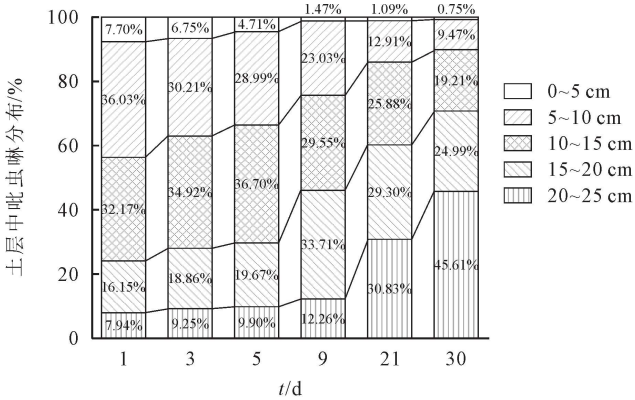


图10 田间不同时间吡虫啉在土层中的分布
Fig.10 Distribution of imidacloprid in soil layer at different time in the field

当GUS>2.8时,表示农药在该土壤中具有高淋溶迁移性;当1.8≤GUS≤2.8时,农药可在适宜条件下发生纵向淋溶和迁移;GUS<1.8时不具有淋溶性,农药很难发生迁移。即农药的半衰期越长、吸附能力越弱,其

在土壤中越难保留,易出现在淋出液中,导致对地下水污染风险增加。由表2可知,吡虫啉在供试土层中不具有淋溶迁移性。但随着土壤深度增加,吡虫啉的半衰期逐渐增加,导致GUS值变大,表明吡虫啉在供试土壤中仍有一定的淋溶迁移性,对地下水有一定的污染风险。

浸出与吸附呈反比关系。土壤中农药淋溶的途径主要包括农药随水通过土壤介质或随着土壤中的大孔隙迁移至深层土壤。农药本身的结构性质和土壤理化性质均影响其在土壤中的淋溶与迁移。农药的水溶性越强,土壤对农药的吸附力越弱,农药更易进入土壤深处,污染地下水。由于吡虫啉具有一定的水溶性,会随水的流动发生淋溶作用^[32]。但水溶性在浸出中不是主要因素,因为农药的典型环境浓度比其溶解度低许多数量级。关于土壤特性,土壤的pH值和盐度对于分子型农药的淋溶过程影响同样也不明显^[33]。

在不考虑点源性污染的前提下,GUS指数法指出,评估浸出性的方法须同时考虑物质在土壤中的流动性和持久性^[34]。 K_{oc} 描述了化合物在水相和固相之间的分配,一般认为 K_{oc} 值可用于比较各种农药在土壤中的可移动性和流动性。本文测得的 K_{oc} 值表明土壤颗粒对化合物有一定的吸附作用,化合物可能在土壤中移动和扩散。农药在土壤中的持久性与其在土壤中的消解动力学密切相关,而农药的消解动力学同样受到农药自身性质、土壤类型、环境条件等因素的影响。田间实验的结果说明吡虫啉在供试土壤中易于消解,即使是在深层土壤中也只会短暂积累。一方面是因为化合物本身的降解特性使得其在土壤中随水向下迁移的同时不断被降解,另一方面可能是由于吡虫啉有一定的水溶性和脂溶性,进入土壤后能被土壤中的生物吸收或分解,从而使其浓度下降。吡虫啉在土壤中的移动和扩散是一个比较缓慢的过程,由于吡虫啉在供试土壤中易于消解,故难以淋溶。

进行室内土柱淋溶实验时,农药直接施加在以原状土填充的土柱表层,然后分时分段采样进行测定。由于土柱淋溶法是在非平衡状态下得到的,实验结果证明其与田间的实测情况较为一致。室内土柱淋溶实验的结果证明添加腐殖酸后淋溶量明显减小,也说明供试土壤有机质偏少,对吡虫啉的吸附较弱。加上干旱区降雨稀少,又多采用滴灌模式,因此总体上淋溶过程亦较弱。但是当淋溶量增大时,例如在田间土壤条件下,吡虫啉可能随着降雨通过土壤优势水流的协同作用发生渗漏,因此在土柱淋溶和田间试验中均发现吡虫啉具有深层的淋溶浸出能力。尤其是使用

剂量增大时,对地下水的污染风险会增大,因此应密切关注吡虫啉的科学和合理使用。

3 结论

通过室内试验结合田间试验评估吡虫啉农药在供试土壤中的吸附-解吸、移动和降解性。

(1)吡虫啉在土壤中的吸附-解吸规律均能用Freundlich模型来进行描述,其在供试土壤中的吸附是非线性分配的自发可逆过程,而解吸具有负滞后作用。

(2)土柱实验和田间试验均表明吡虫啉在该地土壤中属于易淋溶性农药,随着施药量的增加,吡虫啉在土柱中的残留量增加,移动性也增加。增加土壤有机质含量可减弱吡虫啉在供试土壤中的淋溶程度。

(3)吡虫啉在供试土壤中的弱吸附-解吸和易于淋溶特性除了与吡虫啉的理化性质有关之外,供试土壤较低的有机质含量、阳离子交换能力、偏碱性的砂性土壤质地也是主要因素。结合田间消解实验的结果,认为施用的吡虫啉只会在该地土壤中短暂积累。

因此,总体上看吡虫啉在试验地区的环境风险不高,实际使用不易造成对地下水的污染。但是,仍应严格控制吡虫啉农药的合理施用量,并辅之以增加土壤有机质等合理的农业措施,控制环境风险,尤其是在地下水位较浅的地区。

【参考文献】

- [1] 王磊,邓洋慧,罗莹,等. 鄱阳湖流域典型新烟碱类杀虫剂的污染特征和风险评估[J]. 湖泊科学, 2023,35(3):909-921.
- [2] Álvarez-Esmoris C, Conde-Cid M, Ferreira-Coelho G, et al. Adsorption/desorption of sulfamethoxypyridazine and enrofloxacin in agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2020,706:136015.
- [3] 周春子. 单氰胺在土壤和地下水中的迁移转化机理研究及污染修复[D]. 太原:中北大学, 2023:1-66.
- [4] 李璇,冯岩,王娇,等. 氨唑草酮在土壤中的降解、吸附与淋溶特性[J]. 农药, 2017,56(10):757-759.
- [5] Xie G, Li B T, Tang L M, et al. Adsorption-desorption and leaching behaviors of broflanilide in four texturally different agricultural soils from China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2021,21(2):724-735.
- [6] Kandil M M, El-Aswad A F, Koskinen W C. Sorption-desorption of imidacloprid onto a lacustrine Egyptian soil and its clay and humic acid fractions[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2015,50(7):473-483.
- [7] Bansal O P. The effects of composts on adsorption-desorption of three carbamate pesticides in different soils of Aligarh district[J]. Journal of Applied Sciences and Environ-

- mental Management, 2011,14(4): 155-158.
- [8] 谢慧,王军,杜晓敏,等. 新农药啉虫啉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 Hui, Wang Jun, Du Xiaomin, et al. Adsorption and leaching of the new pesticide piperonyl butoxide in three typical soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2017, 54(1): 118-127.
- [9] 郑妍婕. 生物炭对莠去津在土壤中的吸附及后茬作物的影响研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2019.
- [10] 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.
- [11] 胡双庆,张玉,沈根祥. 抗生素磺胺嘧啶和磺胺甲恶唑在土壤中的淋溶行为研究[J]. 环境科学研究, 2022,35(2):470-477.
- [12] 梁旭阳. 乙虫腈在土壤中的降解、吸附、淋溶特性研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2013.
- [13] 王萌,杨叶,吉哲蓉,等. 吡虫啉和阿维菌素淋溶土壤对蚯蚓及其淋出液对浮萍急性毒性和生理生化指标的影响[J]. 农药, 2017,56(6):437-442.
- [14] 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].
- [15] Gao J P, Maguhn J, Spitzauer P, et al. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH[J]. Water Research, 1998,32(5):1662-1672.
- [16] 杨丽华. 二氯喹啉酸在几种矿物和土壤中的吸附-解吸及机理研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2014.
- [17] Bajeer M A, Nizamani S M, Sherazi S T H, et al. Adsorption and leaching potential of imidacloprid pesticide through alluvial soil[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2012, 3(8):604-611.
- [18] Tian F J, Lu J F, Qiao C K, et al. Dissipation behavior and risk assessment of imidacloprid and its metabolites in apple from field to products[J]. Chemosphere, 2024,359:142309.
- [19] Li X H, Zhou Q X, Wei S H, et al. Adsorption and desorption of carbendazim and cadmium in typical soils in north-eastern China as affected by temperature[J]. Geoderma, 2011, 160(3/4):347-354.
- [20] Figueroa-Diva R A, Vasudevan D, MacKay A A. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families[J]. Chemosphere, 2010,79(8):786-793.
- [21] 魏悦. 再生水中极性卤代消毒副产物在土壤中吸附解吸行为研究[D]. 北京:北京交通大学, 2021,1-92.
- Wei Yue. Adsorption and Desorption Behavior of Polar Halogenated Disinfection Byproducts in Reclaimed Water[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021,1-92.
- [22] 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 Juan, Zhang Naiming. A review on environmental behavior of thiamethoxam in farmland soils[J]. Soils, 2020,52(5):883-890.
- [23] von Oepen B, Kördel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guideline 106[J]. Chemosphere, 1991,22(3/4):285-304.
- [24] Paszko T. Sorptive behavior and kinetics of carbendazim in mineral soils[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2006,15(3):449-456.
- [25] Chen X J, Meng Z Y, Song Y Y, et al. Adsorption and desorption behaviors of spirotetramat in various soils and its interaction mechanism[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018,66(47):12471-12478.
- [26] 胡莺. 三峡水库消落带水-土体系中典型环境雌激素的迁移转化研究[D]. 重庆:重庆交通大学, 2019.
- [27] Rodríguez-Liébana J A, Mingorance M D, Peña A. Role of irrigation with raw and artificial wastewaters on pesticide desorption from two Mediterranean calcareous soils[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014,225(8):2049.
- [28] Kurwadkar S, Wheat R, McGahan D G, et al. Evaluation of leaching potential of three systemic neonicotinoid insecticides in vineyard soil[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2014,170:86-94.
- [29] 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]. 农药学学报, 2012,14(5):545-550.
- Kong Deyang, Xu Jing, Han Zhihua, et al. Adsorption and leaching behavior of seven pesticides in three different soils [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, 14(5): 545-550.
- [30] GB/T 31270.4-2014, 化学农药环境安全评价试验准则 第4部分:土壤吸附/解吸试验[S].
- [31] Michael R B. The Environmental Impact of Pesticide Degradates in Groundwater[C]//Herbicide Metabolites in Surface Water and Groundwater. ACE Symposium 630, 1995.
- [32] 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 Chuanhe, Li Yongtao, Shang Mengru, et al. Adsorption and leaching behavior of five neonicotinoid pesticides in farmland soil[J]. Journal of Agro-environment Science, 2023,42(3):539-546.
- [33] Arias-Estévez M, López-Periágo 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.
- [34] Mangold S, Hornák K, Bartolomé N, et al. Concomitant determination of pesticides in soil and drainage water over a potato cropping season reveal dissipations largely in accordance with respective models[J]. Science of the Total Environment, 2024,945:173971.