

文章编号: 2096-1618(2019)01-0100-05

草莓种植区土壤中典型有机氮化合物的分布及来源

邓旭, 印红玲, 雷翔, 梁金凤, 叶芝祥, 吴迪, 罗怡

(成都信息工程大学资源环境学院, 四川 成都 610225)

摘要: 为了解农业活动导致有机氮组分在土壤中的残留, 采集某草莓种植区土壤样品, 经萃取、分离净化等前处理后用气相色谱-质谱联用仪筛选并定量分析其有机氮组分。结果表明残留较高的5种有机氮化合物(毒死蜱、油酸酰胺、咪鲜胺、芥酸酰胺和烯酰吗啉)总浓度为540.86 ~ 2211.62 ng/g。芥酸酰胺为首要污染物。除施用农药外, 农用大棚及地膜覆盖等农业活动也会在环境介质中残留较高浓度的有机氮物质。

关键词: 环境科学; 环境监测; 土壤; 有机氮; 草莓种植区; 农业活动

中图分类号: X833

文献标志码: A

doi: 10.16836/j.cnki.jcuit.2019.01.018

0 引言

氮是构成生命体的重要元素之一, 在生态系统中的存在形态和迁移转化对生物生长及生态环境质量均有非常重要的影响。施入土壤的氮肥, 除部分供植物吸收利用外, 大部分以有机氮的形式流失, 有机氮会随着渗滤液进入土壤深层, 造成土壤酸化, 土壤质量下降, 还会引起温室效应、水体富营养化等一系列环境问题。中国农业生产的投氮量巨大, 氮肥利用效率不高, 目前土壤中大约有一半的氮素, 其形态迄今未为人们所认识, 而多数土壤中有机氮的含量在95%以上^[1-2]。土壤中的有机氮含量多通过分别测定酸解总氮、氨基酸氮、氨基糖氮、氨态氮而间接测出^[3-4], 而对于有机氮物质单体的测定, 基本关注于环境介质及食品中的有机氮农药的测定^[5-6]。陈明等^[7]和陈晓秋等^[8]分别建立C18-GC-NPD和圆盘固相萃取GC-MS检测方法测定水体中有机氮类农药, 其方法检出限达到ng/L级; 龚道新等^[9]和屈天尧等^[10]采用GC-NPD方法检测米和面粉中多种有机氮农药残留, 方法检出限为 $5.180 \times 10^{-12} \sim 8.541 \times 10^{-11}$ g; 对毒死蜱^[11-12]、咪鲜胺^[13-14]、烯酰吗啉^[15-16]的研究也较多。在农业活动中, 除了农药及化肥的使用外, 常利用大棚、地膜覆盖果蔬来提高土壤温度和肥料利用率, 减少病虫害等。相关研究集中于大棚设施或地膜覆盖对土壤水热条件的改变^[17], 进而影响土壤含氮量^[18]、氮素矿化作用^[19]等。李见云等^[20]发现随棚龄的增加, 大棚土壤有效氮显著增加; 汪景宽等^[21-22]对棕壤长期地膜覆盖的研究结果发现覆膜影响了土壤氮素的转化过程, 加速部分无机氮的释放过程, 促进有机氮素的矿化; 高亚军

等^[23]和李华等^[24]发现地表覆膜可提高表层(0 ~ 20 cm)土壤硝态氮的累积, 同时可降低20 cm以下各土层土壤硝态氮的累积。而对于大棚和地膜材质中常用作塑料润滑剂、抗结块添加剂的油酸酰胺^[25]以及可作为聚乙烯、聚丙烯薄膜的爽滑剂、防粘剂的芥酸酰胺^[26]在环境介质以及农作物中含量的关注甚少。施加农药, 采用大棚、地膜等农业措施可能在土壤中残留一部分有机氮化合物, 对氮的生物地球化学循环过程及农作物的健康存在潜在的威胁。采集某镇草莓基地14点位的土壤样品进行质谱分析, 筛选出含量较高且与农业活动有直接关系的有机氮化合物, 建立基于氧化铝-硅胶柱层析净化和GC-MS检测的定量分析方法, 研究其含量及分布特征, 分析其来源, 了解农业活动在环境介质中有机氮单体组分的残留, 为进一步掌握其可能的环境风险奠定基础。

1 实验部分

1.1 样品采集

选取一个冬草莓种植区作为研究对象, 该区域位于亚热带湿润季风气候区, 土壤肥沃, 光照水土等自然条件好, 很适宜优质果树生长。研究范围内有14个冬草莓种植棚, 每个棚内布设一个采样点, 每个棚内利用网格布点法采取不同位置的表层土壤, 将土壤混合均匀贴上标签, 作为采集的一个土壤样品。表1为草莓基地土壤样品采样点经纬度分布, 空间位置分布见图1。

土壤样品采样时使用丙酮浸泡过的不锈钢采样铲, 采集深度为10 ~ 15 cm的耕层土壤。采样后样品均冷冻干燥后过100目筛, 采用四分法后的样品用于实验分析。

收稿日期: 2018-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41773072、21407014)

表 1 草莓基地土壤样品采样点分布

编号	经纬度
1#	30°23'56.9"N,104°09'19.2"E
2#	30°24'07.5"N,104°09'37.5"E
3#	30°23'25.8"N,104°09'35.5"E
4#	30°23'32.2"N,104°09'28.2"E
5#	30°22'27.2"N,104°09'40.5"E
6#	30°22'59.3"N,104°09'43.9"E
7#	30°23'07.8"N,104°09'59.4"E
8#	30°23'19.7"N,104°10'03.5"E
9#	30°24'07.5"N,104°09'22.7"E
10#	30°23'35.1"N,104°09'35.1"E
11#	30°24'10.0"N,104°09'06.2"E
12#	30°24'07.8"N,104°08'56.3"E
13#	30°24'49.8"N,104°09'00.4"E
14#	30°24'24.3"N,104°08'25.4"E

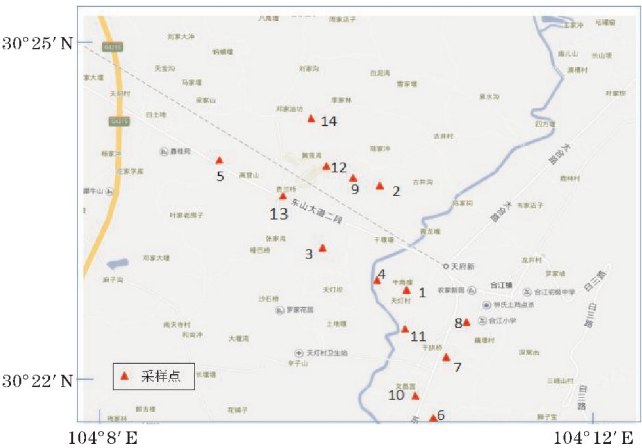


图 1 草莓基地土壤样品采样点位

1.2 样品前处理与分析

将过 100 目筛的样品置于具塞磨口试管中,加入

20 mL乙酸乙酯:丙酮(v:v,1:1)的萃取液浸泡12 h。将浸泡完成的装样试管超声(超声波清洗器 DL-60A) 30 min并将萃取剂倒入玻璃的离心管中,再加入10 mL 萃取剂超声 15 min,合并萃取液。3000 r/min 离心 5 min,取上清液至浓缩瓶中真空浓缩(真空蒸发浓缩仪 R-215/V-700,瑞士步骐)至近干。再经硅胶-氧化铝层析柱净化,20 mL乙酸乙酯:丙酮(v:v,1:1)洗脱液浓缩到近干,定容至200 μL,上机进样。

GC-MS (QP2010 plus,日本岛津)检测,色谱柱型号为 RTi-5MS(30.0 m×0.25 μm× 0.25 mm)。GC 条件:进样口温度为280.0 ℃,不分流进样,载气为高纯 He,流量为1.00 mL/min。升温程序为:50.0 ℃(保持 1 min),以5.00 ℃/min升至300 ℃(保持5 min)。MS 条件为:EI 源,SIM 模式,离子源温度为300 ℃,接口温度为280 ℃。5 种有机氮组分的分析参数见表 2。

1.3 质量控制与保证(QA/QC)

将毒死蜱、油酸酰胺、咪鲜胺、芥酸酰胺、烯酰吗啉以一定比例混合,加少量甲醇、丙酮溶解并用正己烷作为溶剂稀释配制成不同质量浓度的混合标准溶液。图 2 为 5 种有机氮目标物质标准样品的总离子流出谱图。各有机氮组分的标准曲线在线性范围内 *r* 值均能达到0.99以上,准确性良好。每个样品分析时均作平行双样。溶剂空白、土壤基质空白实验表明实验过程中可能带入的污染均可忽略,土壤基质加标实验结果显示 5 种有机氮的平均回收率为86.4%~124.3%,连续进样 7 次计算相对标准偏差得出仪器精密度为 3.2%~6.0%。回收率、精密度等见表 3,均能满足检测需要。

表 2 有机氮化合物的分析参数

化合物	分子式	出峰时间/min	目标离子	参考离子
毒死蜱	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	9.04	314	97 197 199
油酸酰胺	C ₁₈ H ₃₅ NO	12.47	60	337 320 126
咪鲜胺	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	17.21	308	70 180 72
芥酸酰胺	C ₂₂ H ₄₃ NO	17.56	72	280 264
烯酰吗啉	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	21.76	301	165 303 387

表 3 有机氮化合物的回收率及精密度

化合物	出峰时间/min	目标离子	参考离子	标准曲线	<i>r</i>	回收率/%	RSD/%
毒死蜱	9.04	314	97 197 199	y=0.0041x+63.061	0.9997	112.7	3.7
油酸酰胺	12.47	60	337 320 126	y=0.0096x+293.36	0.9997	116.3	3.2
咪鲜胺	17.21	308	70 180 72	y=0.0116x+536.42	0.9946	86.4	6.0
芥酸酰胺	17.56	72	280 264	y=0.0026x+1113.3	0.9962	124.3	4.4
烯酰吗啉	21.76	301	165 303 387	y=0.0036x+807.6	0.9981	108.2	3.3

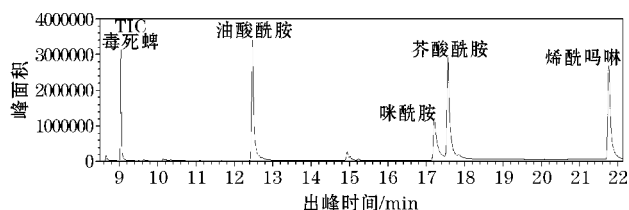


图2 有机氮化合物标准品的总离子流出图

2 结果与讨论

2.1 草莓基地土壤样品的有机氮化合物的单体浓度及组成

草莓基地采集的土壤样品检测结果(图3)可以看出,5种有机氮的总浓度为540.86~2211.62 ng/g,浓度最高的是13#(2211.62 ng/g),是浓度最低的样品14#的4倍左右。其次为11#(2208.03 ng/g)。浓度最高的单体为芥酸酰胺,其浓度范围(222.82~1420.71 ng/g),其中浓度最高的13#是浓度最低的14#的6.38倍;油酸酰胺的浓度范围137.45~597.26 ng/g,由于油酸酰胺和芥酸酰胺一样主要作为大棚和农用薄膜的添加剂,草莓种植基地使用主要成分为芥酸酰胺的农用薄膜和大棚居多。咪鲜胺浓度范围75.31~320.91 ng/g,浓度最高9#是5#的4倍,与用咪鲜胺浸种的稻种成熟后的水稻和稻秆中浓度(0.025 mg/kg, 0.056 mg/kg)^[27]比较,实验结果较高,故农药在土壤中的沉积及迁移传输到农作物中的含量不可忽视。烯酰吗啉的浓度范围N.D.~644.73 ng/g,浓度最高10#(644.73 ng/g),其中4#未检出,可能是针对不同区域使用的杀虫剂种类有所差异造成。毒死蜱仅有1#、2#和10#样品中检出,浓度最高的是2#,广州和海口的土壤中毒死蜱^[28]的浓度分别为0.04~0.33 mg/kg和0~0.32 mg/kg,均高于文中检测结果,说明草莓基地近期可能未使用含毒死蜱的杀虫剂,但在土壤中有残留可能是之前曾使用过但并未降解完全。

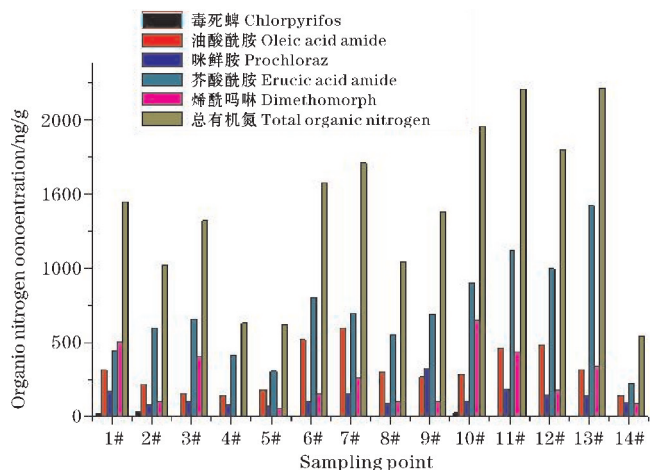


图3 草莓基地土壤样品的有机氮化合物含量

从草莓基地土壤样品中有机氮的组成(图4)来看,各采样点有机氮单体的组成大体一致,其中芥酸酰胺占比最大(30.50%~65.41%),其次为油酸酰胺(11.97%~34.97%),毒死蜱占比最小(0~3.25%)。芥酸酰胺和油酸酰胺均主要来源于大棚和农用薄膜,草莓种植前期需要使用薄膜,部分薄膜风化后其含氮物质渗入土壤中,对比芥酸酰胺和油酸酰胺在总有机氮的比例和(52.13%~87.67%)与咪鲜胺和烯酰吗啉在总有机氮的比例和(12.33%~46.76%)可以看出,在土壤中残留的有机氮组分超过50%的组分来自农用大棚和薄膜,说明大棚和覆膜等农业活动比喷洒杀虫剂对有机氮在环境中的残留影响更大。咪鲜胺所占比例在各采样点相差不大,而烯酰吗啉在1#、3#、10#的比例较大,说明草莓基地普遍使用含咪鲜胺的杀虫剂,而烯酰吗啉只是区域性喷洒。

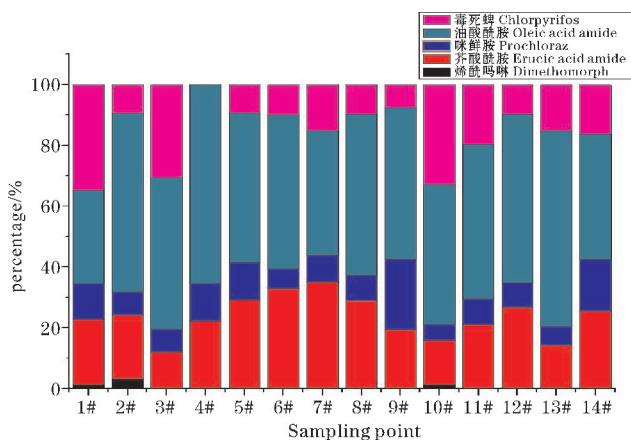


图4 草莓基地土壤中有机氮化合物单体的分布

2.2 草莓基地土壤样品中有机氮化合物单体的空间分布特征

通过 Origin 软件对各采样点的有机氮化合物浓度分析做等值线图(图5)。毒死蜱的检出率小于50%,将其数据剔除,其他未检出数据用0代替。

从整体上看总有机氮化合物的空间分布大致为:西北到东南走向的狭长区域为主要分布带,存在分别是以11#、12#、13#和以6#、7#、10#为中心的区域的两个高值分布区。最高浓度为2211.62 ng/g;而4#、5#、14#处于边缘的低浓度区,最低浓度为540.86 ng/g。中心采样点浓度明显高于边缘地区,且以高值点为中心梯度递减,说明总有机氮主要来源于农业活动,且集中在西北和东南区域,边缘采样点的土壤主要受到草莓种植土壤中有机氮污染的迁移渗透等作用,采样点浓度较低。

单体中油酸酰胺(图5(b))与总有机氮空间分布相似,主要是西北和东南区域浓度水平较高,浓度以11#、12#和以6#、7#为中心的高值区,其中位于东南区的7#浓度(597.26 ng/g)最高。其次油酸酰胺的分布特征主要表现为中心区域比边缘区域高,且为浓度梯

度递减,说明草莓基地的覆膜作用致使土壤中单体浓度较高,且主要在 7#和 12#周围使用含油酸酰胺的农用薄膜,7#可能使用薄膜时间更长。

芥酸酰胺(图 5(d))在西北和东南区域均有浓度较高的采样点,但和油酸酰胺分布不同的是高值点主要集中在西北地区 12#以北,以 13#为中心的高值区域,和油酸酰胺一样,中心区域比边缘区域高,但北方区域其他单体明显不同的是没有明显的浓度递减等值线,说明在 13#以北有其他的芥酸酰胺污染源,可能是其他土壤覆膜或是在附近有聚乙烯产品的污染积累。

咪鲜胺(图 5(c))和总有机氮存在类似的浓度分布特征,但高值区主要集中在以 9#(320.91 ng/g)为中心的西北区域,且边缘浓度明显较小。7#附近作为另一个浓度较大的区域中心,但浓度值并不高,说明以 9#附近含咪鲜胺的杀虫剂使用时间较长或使用量较大。

烯酰吗啉(图 5(e))主要分布带为西北到东南区

域,但浓度高值点主要集中在 10#(644.73 ng/g)和 1#,边缘浓度较低。除此以外,13#西北区域还存在一定区域浓度较高的区域,说明除了 10#和 1#以外,采样点西北区域还存在含烯酰吗啉杀虫剂的使用,但使用的中心区域距离 13#较远。

综上所述,草莓基地中有机氮化合物单体与总有机氮的整体分布是一致的,大致呈西北到东南走向,但是浓度高值点的分布存在差异。油酸酰胺的最高值出现在东南部,咪鲜胺最高值出现于西北地区,而烯酰吗啉高值区位于 10#附近,芥酸酰胺浓度高值点在西北区域,此外芥酸酰胺在北方区域存在基地外的污染源,烯酰吗啉在西北方向也存在外源污染;说明农田土壤因农药和覆膜、大棚等农业活动程度不同会导致在土壤中的有机氮组分浓度的差异,另外外污染源也会影响有机氮组分的浓度和分布,有机氮在土壤中的迁移转化以及降解作用等还需要进一步的研究。

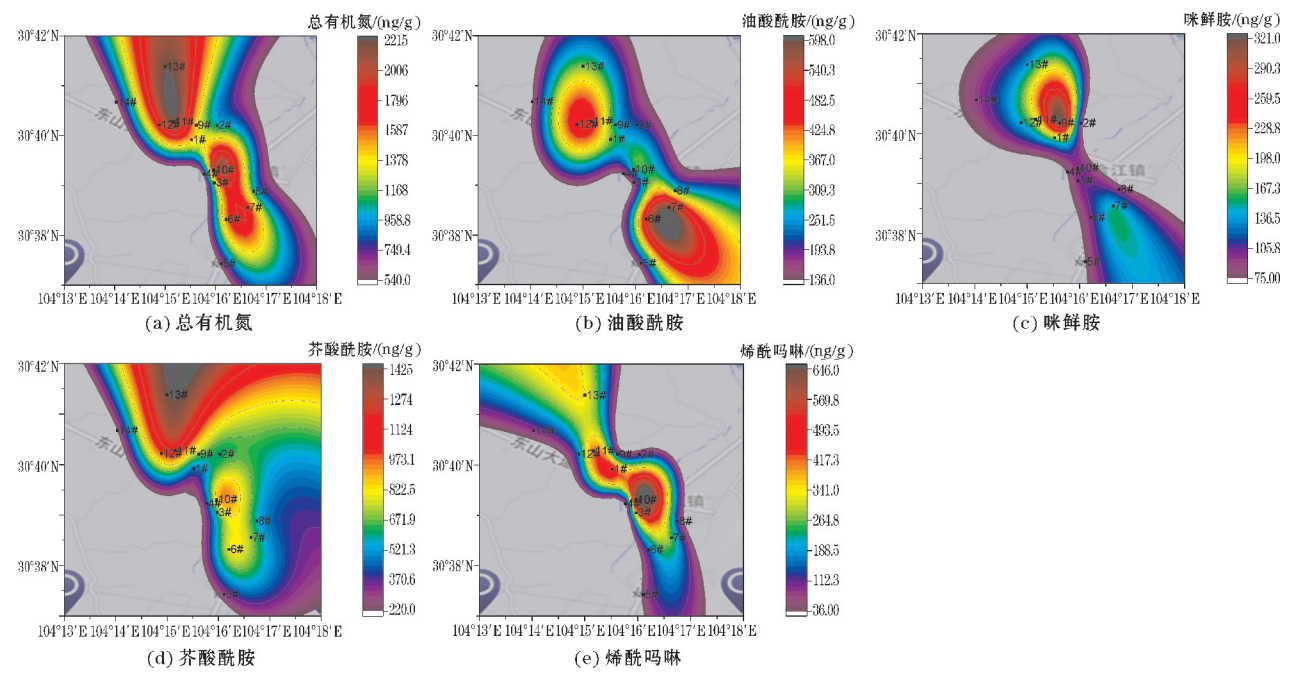


图 5 草莓基地土壤中有机氮的等值线分布图

3 结束语

草莓基地土壤中 5 种有机氮化合物的总浓度为 540.86 ~ 2211.62 ng/g,芥酸酰胺(30.50% ~ 65.41%)为首要污染物,其次为油酸酰胺(11.97% ~ 34.97%),毒死蜱占比(0 ~ 3.25%)最小。单体有机氮与总有机氮的主要分布带是一致的,大致呈西北到东南走向,但是浓度高值点的分布存在差异。在土壤中残留的有机氮化合物超过 50%的质量来自于农用大棚和薄膜,说明大棚和覆膜等农业活动可能比喷洒杀虫剂对有机氮在环境中的残留影响更大,值得关注。

致谢:感谢成都信息工程大气环境模拟与污染控制重点实验室开放课题(KFKT2016001)对本文的资助

参考文献:

[1] 卓苏能,文启孝.土壤未知态氮[J].土壤学进展,1992(2):11-18.

[2] 武冠云.土壤有机氮的形态、分布及其易分解性[J].土壤通报,1986(2):90-95.

[3] 马玉华.耕作方式与氮肥管理对稻田土壤有机氮组分及NH₃挥发的影响[D].武汉:华中农业大学,2013.

[4] 宗海英,王凯荣,谢小立.长期施肥对红壤性水稻土有机氮组分的影响[J].应用生态学报,2008,19(8):1721-1726.

[5] 黄琪,秦云才,张彩霞.高效液相色谱串联质谱

- 法测定烟草中有机氮农药残留[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(8): 147-152.
- [6] 万益群, 李艳霞. 气相色谱-质谱法同时测定中药中有机磷和有机氮农药残留量[J]. 分析测试学报, 2005, 24(3): 90-94.
- [7] 陈明, 任仁, 王子健, 等. 北京市工业废水和城市污水中有机氮、有机磷类农药残留分析[J]. 安全与环境工程, 2005, 1(2): 45-48.
- [8] 陈晓秋. 圆盘固相萃取-GC/MS/SIM 法在水体有机氮磷农药测定中的应用研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(2): 123-127.
- [9] 龚道新, 杨仁斌, 赵卫星, 等. 气相色谱氮磷检测器法用于大米和面粉中 22 种有机磷和有机氮农药多残留检测[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6): 1243-1248.
- [10] 屈天尧, 王德海, 吴晓波, 等. 气相色谱法快速检测粮谷中的有机磷类、有机氮类和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(6): 36-40.
- [11] 刘腾飞, 邓金花, 周峰杰, 等. 毒死蜱在土壤中的降解及分析研究进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(9): 26-34.
- [12] 薛南冬, 刘寒冰, 杨兵, 等. 毒死蜱土壤环境行为研究进展[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2017, 43(6): 713-726.
- [13] 郭筠, 莫汉宏, 安凤春, 等. 咪鲜胺及其代谢物在黄瓜和土壤中残留的分析方法[J]. 环境化学, 2004(6): 704-706.
- [14] 柳训才, 沈敏, 李胜清, 等. 咪鲜胺及其代谢产物 2,4,6-三氯苯酚在蘑菇及土壤中的残留动态[J]. 农药学学报, 2009, 11(3): 362-366.
- [15] 王燕, 王春伟, 高洁, 等. 烯酰吗啉在人参和土壤中的残留动态及膳食风险评估[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 170-174.
- [16] 梁爽, 敦亚楠, 侯志广, 等. 烯酰吗啉在马铃薯和土壤中的残留动态及风险评估[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(11): 161-165, 171.
- [17] 周劲松. 膜覆盖对土壤理化性状的影响[J]. 青海大学学报(自然科学版), 1996(2): 60-64.
- [18] 皮小敏, 孙本华, 崔全红, 等. 不同覆盖措施对壤土碳氮及水分的影响[J]. 干旱区研究, 2017, 34(4): 806-814.
- [19] 李小刚, 李凤民. 旱作地膜覆盖农田土壤有机碳平衡及氮循环特征[J]. 中国农业科学, 2015, 48(23): 4630-4638.
- [20] 李见云, 侯彦林, 化全县, 等. 大棚设施土壤养分和重金属状况研究[J]. 土壤, 2005(6): 626-629.
- [21] 汪景宽, 刘顺国, 李双昇. 长期地膜覆盖及不同施肥处理对棕壤无机氮和氮素矿化率的影响[J]. 水土保持学报, 2006(6): 107-110.
- [22] 汪景宽, 张继宏, 须湘成, 等. 长期地膜覆盖对土壤氮素状况的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1996(2): 125-130.
- [23] 高亚军, 李云, 李生秀, 等. 旱地小麦不同栽培条件对土壤硝态氮残留的影响[J]. 生态学报, 2005(11): 109-118.
- [24] 李华, 王朝辉, 李生秀. 旱地小麦地表覆盖对土壤水分硝态氮累积分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7): 1371-1377.
- [25] 吴贵岚. 油酸酰胺在塑料中的应用[J]. 塑料助剂, 2000(1): 22-24.
- [26] 古嵘, 张文壹. 芥酸酰胺的应用状况[J]. 泸天化科技, 2001(2): 139-142.
- [27] 韩丽君, 钱传范, 江才鑫, 等. 咪鲜胺及其代谢物在水稻中的残留检测方法及残留动态[J]. 农药学学报, 2005, 7(1): 54-58.
- [28] 吴华, 李冰清, 林琼芳, 等. 毒死蜱在豆角、辣椒和土壤中的残留动态[J]. 农药, 2007, 46(11): 767-769.

Distribution and Source of Typical Organic Nitrogen Compounds in Soil of Strawberry Planting Area

DENG Xu, YIN Hongling, LEI Xiang, LIANG Jinfeng, YE Zhixiang, WU Di, LUO Yi
(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: In order to learn about the residue of organic nitrogen components in the soil produced by agricultural activities, the soil samples of a strawberry planting area were collected, and the organic nitrogen components were screened and quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry after extraction, separation and purification. Results showed that the total concentration of five organic nitrogen components with high residue (including chlorpyrifos, oleic acid amide, prochloraz, erucic acid amide and dimethomorph) was 540.86-2211.62 ng/g, among which erucic acid amide being the predominant component. In addition to pesticide application, agricultural activities such as agricultural greenhouses and plastic film mulching will also leave high concentrations of organic nitrogen in environmental media.

Keywords: environmental science; environmental monitoring; soil; organic nitrogen; strawberry planting area; agriculture activity