浓度)摇匀后注入电泳管入口漏斗中，转动出口活塞，将胶体悬液吸入电泳管中，用少量胶体悬液清洗电泳管后，关紧活塞。

5. 调压　接通直流电源，用电位器粗细调，调至需要的直流电压(例如80V)。

6. 测定　合上换向开关，观察显微镜视野中中央线附近胶粒移动的方向，以确定胶粒的电荷符号(向正极移动为带负电荷，反之带正电荷)。同时，可用停表测定某一胶粒通过一固定距离(例如180微米)所需的时间(秒)。转动换向开关，测定胶粒向相反方向通过上述距离所需的时间。如此重复测定10－30颗粒的电泳速度。

7. 测温　同时，可在电泳管漏斗中，用小型温度计测定每一胶体悬液的温度。

8. 计算　把电泳速度换算成淌度或电动电位。

参 考 文 献

〔1〕Mattson, s., First Inter. Cong. Soil Soc., 2:185-198, 1928.

〔2〕Антипов-Каратаев, И.Н., Антипов-Каратаев, Т.Ф.и Ясиновский, А. Н., Колл. Ж., 1:257—289, 1935.

〔3〕Toth, S.T., Soil Sci., 48:385—401, 1939.

〔4〕Marshall, C. E., The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils, 313—363, John Wiley & Sons, Inc., New York. 1964.

〔5〕Harter, R. D.& Statzky, G., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37:116—123, 1973.

〔6〕Григоров, О. Н., Современные Методы Исследования Физико-Химических Свойств Почв, Вып. 3, Почвенный Институт. Изд. АН СССР, Москва, 1948.

〔7〕Bier, M., Electrophoresis Theory, Methods and Application. p. 138, 439—445. Academic press New York, 1959.

〔8〕Mattson, S., J. Phys. Chem., 32:1532—1552, 1928.

〔9〕Smith, M.E.& Lisse. M.W., J. Phys. Chem., 40:399—412, 1936.

应用土壤薄层层析放射自显影法研究农药在土壤中的移动

陈祖义　王勋良　米春云　龚　荐

(南京农学院)　(江苏农学院)

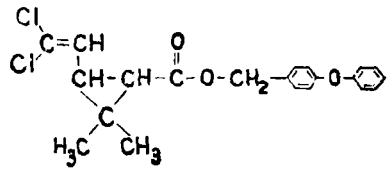
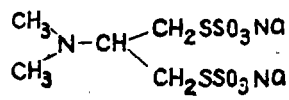
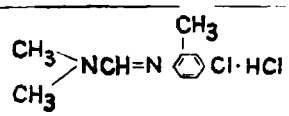
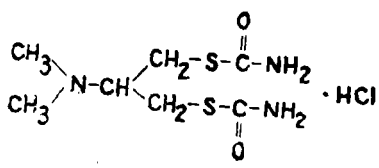
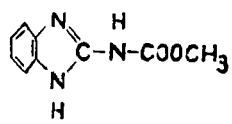
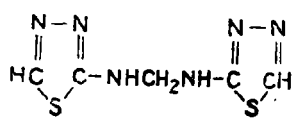
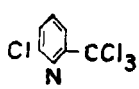
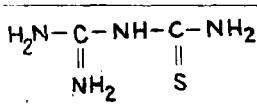
化学农药的使用，对于防治病、虫、草害和提高氮肥利用率(如氮肥增效剂)，以保证农作物的高产、稳产起着积极作用，但是由于通常使用的化学农药在施用过程中，其大部分的药液(粒)将掉落于土壤之中，虽然改进了喷雾技术，但这个现象还难以避免，特别是作土壤处理用的一些农药(包括除草剂及氮肥增效剂)其影响就更大，这些残留于土壤中的农药它既可对作物产生二次污染，也可随水迁移流入江河，导致水系的污染，其中一些水溶性大的农药，则直接随水流入水域；一些难溶性的农药，则吸附在土壤颗粒的表面，通过地表的径流，随同泥砂一起带入江河之中。研究农药在土壤中的迁移，对于农药的合理施用，与防止农药对土壤和环境的污染，具有密切关系，也可为新农药的筛选提供参考数据。

有关农药在土壤中迁移规律的研究，国内外报导表明，农药在土壤中的移动性能与农药本身的各种化学性质以及土壤对农药的吸附性能有关；农药在吸附性能小的砂性土中容易移动，在粘粒和有机质含量高的土壤中不易移动[1]。

研究农药在土壤中的移动，一般是室内模拟与田间实测相结合进行，在室内模拟试验中使用较多的方法为土柱法，即将放射性同位素标记的农药用挥发性溶剂溶解后定量添加于土柱顶端，待溶剂挥发后加注一定量水，淋溶后测定淋洗液中放射性，同时推出土柱分段测定放射性或以土柱剖面的自显影片观察其在土柱中的移动情况，这种水分由上向下淋溶推动农药下移的方式简称为水分下行土柱法；Harris[2]认为上述方法全柱始终保持充分的水分，部分农药随重力水直接下移以致淋脱(没有经过土壤的吸附、解吸过程)，且土柱经过淋溶其细孔易被重力水带下的微细土粒所堵塞而影响流速，为了克服这些缺点，提出了藉毛细管水引力作用，水分由下向上的移动，推动农药在土柱中的移动，其方法即将放射性标记农药先标记于少量供试土壤中，置于土柱下端，随着水分因土柱顶端蒸发不断由下向上移动，而致使农药的移动，经3—5天的水分上行后，同上方法推出土柱分段测定或用土柱剖面放射性自显影观测其移动情况，这种水分由下向上移动推动农药移动的方式简称水分上行土柱法。上述二种方法对研究农药在土壤中的移动还是比较麻烦的。

Helling 介绍了一种研究农药迁移率的新方法——土壤薄层层分析法(土壤TLC)[1、3、4、5]，即直接以土壤作为吸附剂，以水作为展开剂，与一般薄层层析方法一样进行点样、展开，惟干燥后的薄板藉医用X光片进行放射自显影显出斑点，观察其在土壤薄板上的移动情况，以Rf值的大小作为衡量该药剂在土壤中移动性能的指标。文献报导称，用这种土壤TLC法所得趋势与田间实测和其他方法研究的结果是一致的，它较接近实际，基本上可以代表农药在土壤中的聚集和移动的情况。因此，已用此法所得农药迁移率进行对农药的分级和评价，以及按农药在薄板上的移动性特征来筛选农药，还可用以研究农药在土壤中的扩散性能等。这方法目前已有发展，它不仅使用放射性同位素标记的农药进行研究，而且已用非放射性同位素标记农药进行研究。在我们的研究工作中对这个方法进行了初步摸索。并对六种农药和二种氮肥增效剂(表1)在土壤薄板上进行了迁移率（以Rf值表示)的比较研究。现将初步结果报告于下。

表1　　供试农药及氮肥增效剂品种

农药名称	化学名称	结构式
二氯苯醚菊酯	3-苯氧基苄基-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯代乙烯基)-1-环丙烷羧酯	
杀虫双	2-N，N-二甲胺基-1，3-双硫代硫酸钠基丙烷	
杀虫脒	N′-(2-甲基-4-氯苯基)-N，N-二甲基甲脒盐酸盐	
巴丹（杀螟丹）	1，3-双-(氨基甲酰硫基)-2-(N,N-二甲胺基)-丙烷盐酸盐 或S,S-[2-(N,N-二甲胺基)丙撑]双—硫代氨基甲酸酯盐酸盐	
多菌灵（苯骈咪唑44）	N-(2-苯骈咪唑基)-氨基甲酸甲酯	
敌枯双	N,N-甲撑-双(2-氨基-1,3,4-噻二唑)	
CP（N-Serve）	2-氯-6-(三氯甲基)吡啶	
ASU（胺基硫尿）	1-胺基-2-硫脲	

一、土壤薄层层析方法

1. 土壤薄板的制作 与一般的薄层层析（TLC）方法一样，即将供试土壤（过60目筛，除去粗砂等物）称取一定量置于烧杯内加适量水调成稀泥浆（加水量视不同质地土壤而定，以利于涂布为度）然后用涂布器或徒手涂布于玻璃板上（5×15，10×20，20×20厘米），室温干燥（对于粘性土壤不宜置于烘箱干燥，否则会造成龟裂现象而影响展开），土壤薄层的厚度对Rf值有影响，为使试验重现性好，土壤薄层厚度应趋于一致，我们采用500—750微米左右；在制板时考虑到土壤薄层下端浸水后发生脱落的现象会影响展开，曾按一般薄层层析法添加粘合剂（羧甲基纤维素钠）制备薄板，实践表明，添加粘合剂后水分移动速度明显减缓，因而对于移动性能小的药剂出现原点向下扩散的现象（自显影照片1右点谱）。因此，当试验需要调整水分移动速度时可以添加此类物质，一般的情况不必添加。

照片1添加粘合剂的土壤薄板自显影
左为巴丹谱；右为CP谱（具有向下扩散现象）

2. 点样 点样的方法与一般TLC相同，采取直接点样，供试药液浓度及比放射性要适当，避免点样次数过多而破坏原点表面（本试验所用制剂浓度为0.5—1毫克/毫升，比放射性为10—16微居里/毫升），样量的多少对Rf值有一定的影响。文献介绍当样量0.5—400ppm范围，Rf值有较小的改变，惟增加样量，斑点增大，样量过高或过低则Rf值有所增加或减少，本试验进行样量比较（4、8、12ppm）表明Rf值略有差异，因此，当进行不同农药的比较，样量以趋于一致为宜。

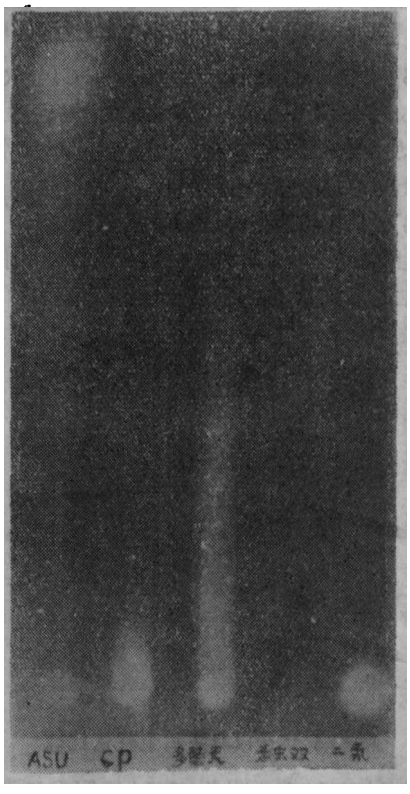
3. 展开 与一般TLC相同，将土壤薄板置于大口径的展开缸内，室温下以蒸馏水作为展开剂，鉴于土壤薄板下端浸水后发生脱落，板的倾斜度要适当（本试验采用30°，为了保持一致，用有机玻璃制成底架置于展开缸内）。板端淹水0.5厘米左右，展开剂（水）到达前沿时即取出，一般展开距离10厘米即可，实践表明展距对Rf值影响不大。展开后的薄板平置于室温下干燥。

4. 检测（显斑） 对土壤薄板的检测一般有三种方法，即放射自显影法、放射性层析扫描和溶剂萃取。本试验系用放射自显影法，即将展开干燥后的土壤薄板藉助医用X光片进行自显影，经3—5天"曝光"（"曝光"时间视样量而定）冲洗后即可使斑点显出，根据斑点的深浅、大小及斑点上端的Rf值，藉以观察不同农药在土壤薄板上的移动情况，以Rf值的大小进行不同农药间移动性能的比较。

二、应用土壤薄层层析放射自显影法测定农药在土壤薄板上的移动

1. 六种农药和二种氮肥增效剂在土壤薄板上移动性能比较

按上述方法应用扬州灰潮土等五种供试土壤薄板测定了二氯苯醚菊酯（下简称二氯）等六种农药和2-氯-6-（三氯甲基）吡啶（下简称CP）等二种氮肥增效剂在土壤薄板上的迁移率（Rf值）。现将所得结果列于表2及自显影照片2（系涟水碱土薄板谱）。



照片2碱土TLC谱自显影

表2结果表明：供试六种农药在土壤薄板上的移动性能是不同的，其中农药杀虫双移动性能最大，在各类土壤薄板上所得Rf值均为1，而二氯迁移率最小，Rf值仅为0.02—0.16之间，几乎未动；氮肥增效

表 2　　农药和氮肥增效剂在土壤薄板上的迁移率（Rf值）

供试土壤	农药						氮肥增效剂	
	二氯	杀虫脒	巴丹	多菌灵	敌枯双	杀虫双	CP	ASU
扬州灰潮土	0.02—0.16	0.05	0.13—0.2	0.25—0.4	0.8	1	0.03—0.13	0.54—0.66
涟水碱土	0.02	0.08		0.56	1	1	0.16	0.96

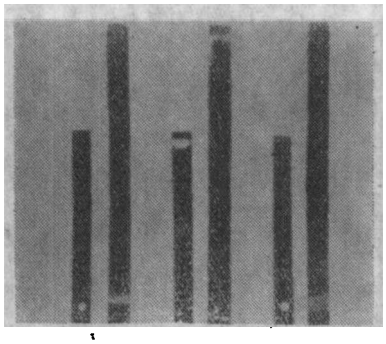
表 3　　应用土壤 TLC 法和土柱法试验结果比较

方法 / 供试药剂	土壤 TLC 法	水分上行土柱法*
^{14}C-二氯	试样几乎全部留在原点，极少移动，斑点Rf值仅0.02—0.16。	经土柱各段放射性测量表明：^{14}C-二氯标记土壤所在位置的土层放射性占全柱的98—99%以上，说明二氯在土柱中几乎未移动；由土柱剖面自显影片观察与放射性测量结果是一致的。
^{35}S-杀虫双	试样推移到前沿，Rf值达1，原点未见斑点。	经土柱各段放射性测量表明：^{35}S-杀虫双标记土壤所在位置的土层放射性只占全柱的14.4%，而土柱顶端(0—2厘米)土层放射性占全柱的63.2%以上，说明杀虫双已移离原位到顶端；由土柱剖面自显影片观察与放射性测量结果是一致的。
^{14}C-CP	试样绝大部分留在原点，移动的仅一部分，斑端Rf值为0.07—0.13。	经土柱各段放射性测量表明：^{14}C-CP 标记土壤所在位置的土层放射性占全柱的72—75%以上，20%的量仅仅向上移动3—6厘米，而且由下向上递减，说明CP 在土柱中仅有一部分移动；由土柱剖面自显影片观察与放射性测量的结果是一致的。

* 系陈祖义、龚荐、王勋良、米春云：有关^{14}C-CP，^{14}C-二氯和 ^{35}S-杀虫双在土壤中残留研究的试验报告，1978年。

剂中 ASU（脲基硫脲）的移动性能大于 CP，Rf 值分别为 0.54—0.96 和0.03—0.16；供试农药在涟水碱土中的移动性能一般比在灰潮土中要大，但它们在这两种土壤上迁移率的序列基本一致。

为了验证土壤薄板的结果，我们将 ^{14}C-二氯，^{35}S-杀虫双和 ^{14}C-CP 三种药剂分别与应用水分上行土柱法进行试验比较，所得结果列于表 3 和自显影照片 3。



照片 3 土壤TLC法和土柱法比较

自左至右三组分别为：^{14}C-二氯土壤 TLC 和土柱谱自显影；^{35}S-杀虫双土壤 TLC 和土柱谱自显影；^{14}C-CP 土壤 TLC 和土柱谱自显影

上述结果表明，在土壤中移动性能大的药剂在土壤薄板上的 Rf 值大，在土柱中移动的距离及量亦多（如^{35}S-杀虫双移离原位至土柱顶端）；反之，在土壤中移动性能小的药剂在土壤薄板上的 Rf 值亦小，在土柱中移动的距离亦小（如^{14}C-二氯及^{14}C-CP），由此说明上述二种不同方法所得的结果趋势是一致的，因此，我们认为用土壤 TLC 方法来研究农药在土壤中的移动性能是可行的，与土柱法相比它具有简便、快速等优点，又有可供直观的自显影片，作为全面评定的依据。

2. 不同土壤类型的薄板对农药迁移率（Rf 值）的影响

供试土样系由本院土壤农化系提供并分析，其主要理化性质列于表 4。

表 4　　供试土样主要理化性质

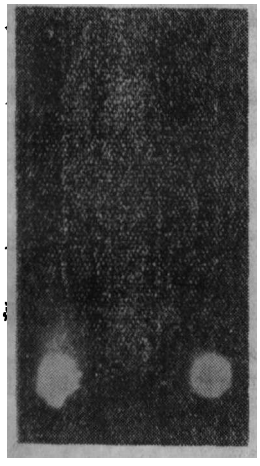
供试土样	pH	有机质(%)	质地
兴化鸭屎土	7.2	3.4	轻粘土
扬州灰潮土	7.5	2.0	砂壤土
广东湛江砖红壤	5.2	1.9	壤粘土(砾质)
涟水盐土	7.6	<1	壤砂土
涟水碱土	9.0	<1	壤砂土

应用上述供试土样分别制成土壤薄板，各供试药剂点样量为 8 ppm，展开10(或15)厘米，干燥后用X光片"曝光"5—7天分别得到不同土壤薄板的放射自显影片。

照片 4 盐土TLC 谱自显影

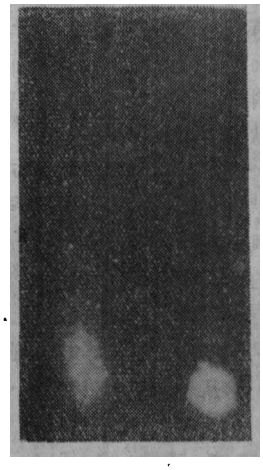
左为二氯谱；右为多菌灵谱

根据所得自显影片结果表明，土壤类型的差异可以影响农药在薄板上的移动，同一种药剂在不同土壤类型薄板上表示其移动特征的Rf值并不一致，如农药二氯苯醚菊酯在砖红壤、鸭屎土、碱土薄板上Rf值仅0.02，特别是在鸭屎土板上几乎未动，而在盐土上的Rf值明显较其他几种土壤为大，可达0.18（自显影照片2,4）；氮肥增效剂Cp在鸭屎土薄板上移动极少Rf值仅0.03左右，而在砖红壤薄板上可达0.2左右，在碱土薄板上为0.16，而ASU确与CP相反，在砖红壤薄板上Rf值仅0.16，在鸭屎土板上为0.3左右，而在碱土板上为0.96左右（自显影照片2，5，6）；农药杀虫双在



照片 5 鸭屎土TLC 谱自显影

左为ASU；右为CP谱



照片 6 砖红壤TLC 谱自显影

左为ASU；右为CP谱

五种不同土壤类型薄板上均表现最大的迁移率，不同土壤类型间几乎无差异，Rf值均为1；其他农药（如多菌灵，敌枯双、巴丹）在不同土壤类型薄板上的Rf值亦都有明显的差异。其造成差异的原因可能与土壤有机质有关，有机质含量高的土壤薄板一般Rf值小，反之则大（表5）。

表 5　土壤有机质含量对 Rf 值的影响

供试土壤	砖红壤	灰潮土	鸭屎土
有机质含量(%)	1.9 <	2.0 <	3.4
CP在各土壤板上的Rf值	0.2 >	0.13 >	0.03
多菌灵在各土壤板上的Rf值	0.36 >	0.25 >	0.16

上述仅是初步的工作，有关农药与不同土壤类型薄板上迁移率的关系，特别是各农药活性基团与迁移率的关系等问题，有待进一步探索。

鉴于土壤类型的差异可以影响农药迁移率，因此，在以土壤TLC法所得Rf值来进行不同农药间移动性能比较时，必须采用相同土壤（或称"标准"土壤）。

摘　要

土壤薄层层析法（TLC）用来研究农药在土壤中的迁移率，在国外已被广泛使用，并以土壤TLC所得资料用来评定农药在土壤中的移动性能和作为筛选农药的依据。我们根据土柱法和土壤TLC法二者的比较试验，所得结果趋势是一致的，它表明这个方法作为农药移动性能的研究是可行的，且具有简便、快速、再现性好和多方面应用的特点。但是，土壤类型的差异可以影响农药在薄板上的移动，因此，要正确地以土壤TLC所得的Rf值来对不同农药移动性能的比较或分级，则必须使用具有代表性的"标准"土壤。

参 考 文 献

〔1〕蔡道基，化学农药对土壤的污染，土壤农化参考资料，第2期，1—8，1975。

〔2〕Harris C. I., Weeds, 11, 3, 1963.

〔3〕Helling C. S., Science, 162, 562-563, 1968.

〔4〕Helling C.S., Soil Sci. Soc. Amer. proc., 35, 732—737, 1971.

〔5〕Helling C.S., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35, 737—743, 1971.