

· 研究论文 ·

咪鲜胺及其制剂在六种水稻土中的吸附

吴志华¹, 龚道新^{2*}, 汪传刚², 邹雅竹², 杨仁斌², 郭正元²

(1. 湖南省农药检定所, 湖南 长沙 410005; 2. 湖南农业大学 农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘要:研究了咪鲜胺 (prochloraz)及其制剂施保克 (Sportak, 25%咪鲜胺乳油)在 6种水稻土中的吸附行为和吸附机理。结果表明:咪鲜胺和施保克在水稻土中的吸附平衡时间为 5~10 h,其吸附过程符合 Freundlich 吸附等温式;咪鲜胺和施保克在 6种水稻土中有机质吸附常数 (K_{OM})的平均值分别为 2 439和 2 111,表明它们易被水稻土吸附,属难移动的物质,且吸附反应自由能的变化量均小于 40 kJ/mol,表现为物理吸附过程;吸附常数 (K_f 值)与土壤理化性质的相关性分析结果表明,咪鲜胺和施保克在土壤中的吸附主要受土壤有机质含量、阳离子交换量和粘粒含量的影响,并呈正相关;咪鲜胺在加工成制剂后,不但在土壤中的吸附量减少了,而且 K_f 值也下降了近 1/3。

关键词:咪鲜胺;水稻土;吸附

中图分类号: S482.28

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)01-0046-05

Adsorption of Prochloraz and Its Formulation in Six Kinds of Paddy Soil

WU Zhi-hua¹, GONG Dao-xin^{2*}, WANG Chuan-gang², ZOU Ya-zhu²,
YANG Ren-bin², GUO Zheng-yuan²

(1. Hunan Institute for the Control of Agrochemicals, Changsha 410005, China; 2. Institute of Agro-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The adsorption behavior and mechanism of prochloraz and its formulation were studied in six kinds of paddy soil. The results showed that the adsorption balance times were from 5 to 10 h, and it was found that adsorption process of prochloraz and its formulation could be fitted to Freundlich isotherm process. Both of prochloraz and Sportak had poor mobility in the six kinds of paddy soil because they were adsorbed tightly by soil, and Van der Waals force played a fundamental role. The adsorption amounts of prochloraz and its formulation on soil were well correlated with organic matter contents, cation exchange capacity and clay contents of the soil. The result of the analyzing of the correlation between K_f and properties of soils showed that the adsorption amounts of prochloraz and its formulation on soil were well correlated with organic matter contents, cation exchange capacity and clay contents of the soil. Additionally, when prochloraz was formulated into Sportak, its adsorption amount will be decreased, the value of K_f will be lower one third.

Key words: prochloraz; paddy soil; adsorption

土壤对农药的吸附是影响农药在土壤中的存在状况、迁移转化规律以及向大气挥发趋势的重

要环境化学行为之一,并且也是农药会否对环境和地下水造成污染的一个重要依据^[1~6]。

收稿日期: 2005-07-10; 修回日期: 2006-2-20.

作者简介: 吴志华 (1968-), 男, 湖南冷水江人, 博士研究生, 高级农艺师; *通讯作者: 龚道新 (1964-), 男, 湖南安乡人, 博士, 教授, 主要从事农业生态毒理及有机污染物的分析检测与控制技术研究。联系电话: 0731-4618166; Email: gdx4910@163.com

基金项目: 农业部下达与德国艾格福 (Agrevo) 公司协作项目。

咪鲜胺 (prochloraz) 是英国 Boots 公司 (现在的德国艾格福公司) 于 1974 年合成, 1977 年推向市场的一种高效广谱杀菌剂, 对子囊菌和半知菌有特效, 对担子菌活性较低。目前咪鲜胺及其制剂在国内外应用十分广泛, 主要用作杀菌剂和瓜果类的保鲜剂, 其用量已居杀菌剂之首^[7]。有关咪鲜胺在土壤中的吸附及其影响因素国内外报道不多, Heike 等人研究了粉砂壤土和砂土对咪鲜胺及其两种代谢物的吸附作用, 认为有机质含量 (OM%) 和 pH 值是影响咪鲜胺在土壤中吸附的主要因素^[8]。作者对咪鲜胺及其制剂施保克在湖

南省 6 种较典型的水稻土壤中的吸附情况进行了试验, 并对其吸附行为及其影响因素进行了分析。

1 材料和方法

1.1 土壤样品的制备

供试土壤样品分别取自湖南省有代表性的水稻生产区。土壤采回后, 先去除植物根系、砂石等非土壤部分, 自然风干后缩分土壤样品, 磨细过 20 目筛, 备用。供试土壤的基本理化性质见表 1。

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

No.	Sampling spot	Name of sample	OM (%)	pH	CEC /(meq · 100g) ⁻¹	Distribution of soil particle (%)		
						Clay	Silt	Sand
Soil 1	Anxiang County	River cultivated fluviogenic soil	1.45	5.5	9.10	21.8	38.4	39.8
Soil 2	Hunan Agricultural University Paddy	River moist putty	2.26	6.0	10.6	24.5	48.2	27.3
Soil 3	Hunan Agricultural University Paddy	Krasnozem	2.71	4.8	7.30	29.7	38.8	31.5
Soil 4	Changsha County	Hemp slag	3.79	6.3	9.30	26.5	45.9	27.6
Soil 5	Xiangyin County	Moist slag	4.00	5.5	17.3	28.4	36.0	35.6
Soil 6	Liling City	Purple slag	4.59	7.0	19.4	30.6	33.6	35.8

Note: OM, Organic matter contents; CEC, Cation exchange capacity.

1.2 药品与试剂

咪鲜胺 (prochloraz) 标准品 (纯度 99.0%), 施保克 (Sportak, 25% 咪鲜胺乳油), 均由德国艾格福公司 (AgrEvo) 提供, 用前配制成 1 000 mg/L 的甲醇 (HPLC 级) 溶液, 于冰箱中 0~4℃ 保存, 使用时采用梯度稀释法配制所需浓度 (施保克以有效成分计, 下同)。甲醇 (HPLC 级), 丙酮、石油醚 (60~90℃); 其他试剂均为分析纯。

1.3 样品检测条件

HP1100 型液相色谱仪 (带紫外检测器和色谱化学工作站), 色谱柱为 250 mm × 4.0 mm (id) 的 ODS Hypersid (不锈钢柱), 进样量为 20 μL, 柱温为 30℃, 流动相为甲醇:水 = 9:1 (体积比, 用 H₃PO₄ 调节 pH 值至 3.0), 流量为 0.8 mL/min, 检测波长为 210 nm。咪鲜胺的保留时间 (R_t) 为 5.384 min。

1.4 试验设计

1.4.1 吸附平衡时间 称取供试土壤样品若干份 (每份 5.00 g), 分别置于盛有 20 mL 10.0 mg/L 咪鲜胺、施保克水溶液的离心管中, 加入 5.0 mL

0.05 mol/L 的 CaCl₂ 水溶液, 加塞, 摇匀, 于 (25 ± 1.0)℃ 的水浴恒温振荡仪上振荡, 分别于 1、3、5、7、10、14、18、24 h 时取离心管, 在高速离心机中离心 15 min (4 000 r/min)。准确移取上清液 10 mL, 经净化浓缩后过 0.45 μm 滤膜, 采用 HPLC 法测定咪鲜胺的含量, 水稻土吸附咪鲜胺的量通过差减法得到。

1.4.2 吸附试验 分别称取供试土壤样品若干份 (每份 5.00 g), 装入 50 mL 离心管中, 分别加入 20 mL 浓度为 1.0、2.0、4.0、8.0、16.0、32.0 mg/L 的咪鲜胺、施保克水溶液和 5.0 mL 0.05 mol/L 的 CaCl₂ 水溶液, 加塞, 摇匀, 以下操作同 1.4.1。

2 结果与分析

2.1 吸附平衡时间的确定

图 1 和图 2 分别列出了咪鲜胺和施保克在 6 种供试水稻土中的吸附平衡曲线。其中 C_s 表示咪鲜胺或施保克 (以有效成分咪鲜胺计, 下同) 在土壤中的吸附量, t 表示吸附时间。

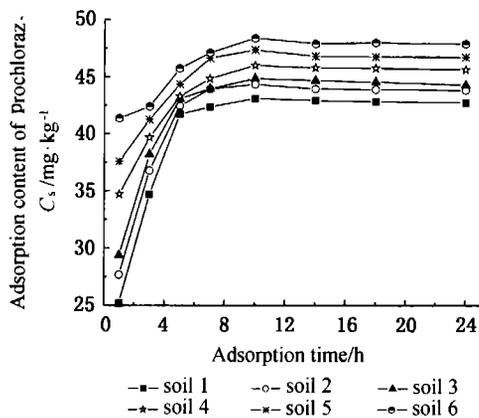


Fig 1 A dsorption balance curve of prochloraz in six kinds of paddy soil

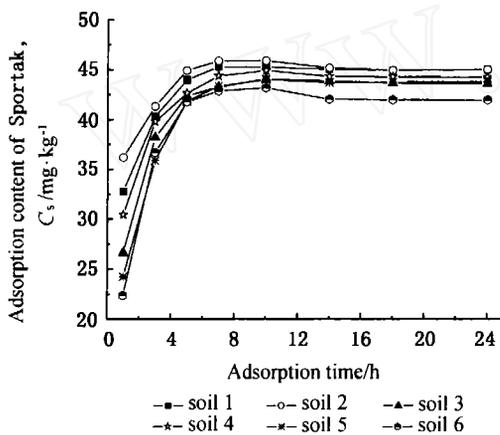


Fig 2 A dsorption balance curve of Sportak in six kinds of paddy soil

结果表明,6种水稻土对咪鲜胺及施保克的吸附速率均较快,吸附作用在5~10 h达到平衡。吸附平衡时水稻土中咪鲜胺的量远远大于水中的量,吸附率在83.5%~96.8%之间,表明水稻土对咪鲜胺的吸附能力较强。6种水稻土对施保克的吸附量小于对咪鲜胺的吸附量,这可能是由于在制剂加工过程中加入了乳化剂、溶剂等助剂,增加了咪鲜胺在水中的溶解度,致使施保克在土壤中的吸附量减少。

为了保证实验结果的可靠性,本实验统一采用24 h作为吸附平衡时间。

2.2 吸附等温式及吸附机理

咪鲜胺和施保克在6种供试水稻土中的等温吸附结果见图3和图4。可以看出,咪鲜胺和施保克在不同水稻土中的吸附过程差异不大,吸附量与平衡溶液中的浓度变化趋势基本一致。在相同

的浓度条件下,不同水稻土间的吸附能力有所差异,6号最强,1号最弱。此外,6号土对咪鲜胺的吸附能力略高于对施保克的吸附能力。

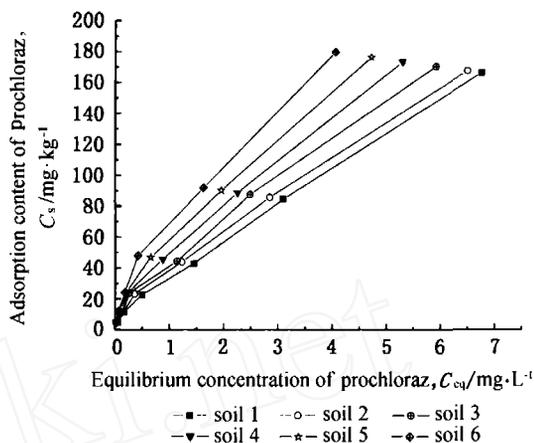


Fig 3 A dsorption of prochloraz in six kinds of paddy soil

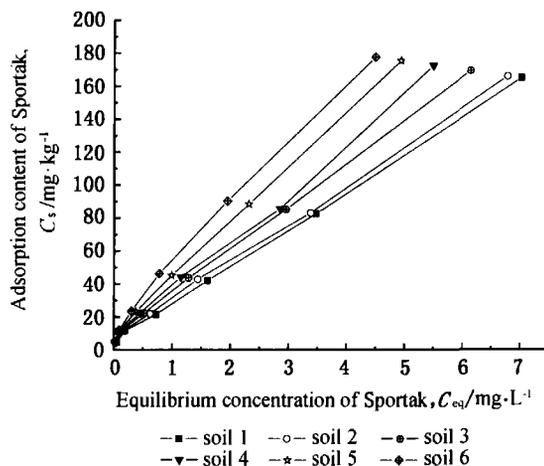


Fig 4 A dsorption of Sportak in six kinds of paddy soil

探讨污染物质在土壤中的吸附过程主要有平衡吸附法和动态吸附法两类,目前许多研究者大多采用平衡吸附法^[3-5]。描述平衡吸附过程最常用的公式有: Freundlich吸附等温式、Langmuir吸附等温式和 BET吸附等温式^[9]。通过比较,本研究采用 Freundlich吸附等温式进行描述,一般表达式为:

$$C_s = K_f \times C_{eq}^{1/n}$$

式中: C_s 为污染物质在固相中的吸附量, C_{eq} 为污染物质在溶液中平衡时的浓度, K_f 为吸附常数, $1/n$ 为吸附参数,表示吸附的非线性程度。

一般情况下, $1/n > 1$, 即 C_s 与 C_{eq} 之间呈非线性

关系,只有在水相中化学物质的浓度很低(低于 10^{-5} mol/L)时, $1/n$ 才接近或等于1,此时 C_s 与 C_{eq} 之间呈线性关系。表2给出了 Freundlich 吸附等温式的吸附参数及相关系数,其相关系数均在0.99以上,达到极显著水平($P < 1\%$)。因此用 Freundlich 吸附等温式描述土壤对咪鲜胺和施保克的吸附是合适的。

由表2可见,咪鲜胺和施保克在6种水稻土中的 $1/n$ 在0.6496~0.7063之间变化,差别不大,这说明咪鲜胺和施保克在不同类型水稻土中的吸附机理基本相同。但咪鲜胺的吸附常数 K_f 值在51.05~102.3之间,表明咪鲜胺在土壤中的吸附能力较

强,这与 Heike等^[8]的报道基本一致;施保克的 K_f 值在46.20~81.75之间,较咪鲜胺的 K_f 值下降了近1/3,这可能是因为在施保克加工的过程中,由于助剂的加入,增大了有效成分咪鲜胺的水溶性,从而降低了其在土壤中的吸附,促进了咪鲜胺在土壤中的迁移。另外,从图3、图4及表2中可见,咪鲜胺和施保克的 K_f 值变化幅度较大(极差分别为51.26和35.55),表明不同类型水稻土对咪鲜胺和施保克的吸附能力都有较大差异。因此很有必要进行土壤基本理化性质与咪鲜胺和施保克的吸附常数之间关系的探讨。

Table 2 Adsorption parameters and correlation coefficients of prochloraz and Sportak by Freundlich isotherms

No.	Prochloraz			Sportak		
	K_f	$1/n$	r	K_f	$1/n$	r
Soil 1	51.05	0.7063	0.9974**	46.20	0.6998	0.9919**
Soil 2	58.69	0.6816	0.9980**	50.32	0.6894	0.9939**
Soil 3	66.53	0.6650	0.9945**	56.35	0.6883	0.9941**
Soil 4	75.01	0.6591	0.9960**	61.32	0.6807	0.9948**
Soil 5	87.10	0.6506	0.9988**	71.09	0.6661	0.9957**
Soil 6	102.3	0.6496	0.9981**	81.75	0.6580	0.9975**

Note: * The related coefficient reach to prominent level($P < 5\%$); ** Means reach to significant level($P < 1\%$). The same as in Table 4

有机质吸附常数(K_{OM})是指单位有机质含量所对应的吸附系数,即 $K_{OM} = (K_f / OM\%) \times 100$,其值基本上不随土壤的性质发生改变,因此可用 K_{OM} 来表征有机污染物在水土壤环境中的迁移趋势。由吸附反应自由能的变化(G)可以推测有机污染物在土壤中的吸附机制,其与 K_{OM} 的关系式为:

$$G = -RT \ln K_{OM}$$

表3列出了咪鲜胺和施保克在水稻土中的 K_{OM} 和 G 。结果表明,咪鲜胺的 K_{OM} 值在1.979~3.521之间,平均值为2.493;施保克的 K_{OM} 值在1.618~3.186之间,平均值为2.111。按McCall的分类方法^[11],二者在水稻土中的吸附性能较强,属于难移动性的物质。咪鲜胺和施保克在水稻土中 G 的平均值分别为19.38和18.84 kJ/mol,均小于40 kJ/mol^[10],表明它们在水稻土中的吸附均属于物理吸附。

2.3 吸附系数与土壤性质间的关系

将表1中的土壤性质与 K_f 值进行单因子回归

分析,求得它们之间的线性关系,结果见表4。

结果表明,咪鲜胺和施保克在水稻土中的 K_f 值与有机质含量、阳离子交换量(CEC)及粘粒含量(Clay)之间呈良好的正相关性,相关系数在0.8091~0.9633之间,其中 K_f 值与OM%之间的相关性最好,达到极显著水平($P < 1\%$),其次为CEC,再次为Clay,而且后二者与 K_f 之间的相关性达显著水平($P < 5\%$),而 K_f 与土壤pH值、粉粒含量(Silt)和砂粒含量(Sand)之间的相关性较差。

综上所述,咪鲜胺和施保克在土壤中的吸附作用主要受土壤有机质含量、阳离子交换量和粘粒含量等3个因素的影响,且影响的大小顺序为:有机质含量 > 阳离子交换量 > 粘粒含量。

3 结论

(1)咪鲜胺和施保克在6种水稻土中的吸附平衡时间为5~10 h,其吸附过程符合 Freundlich 吸附等温式。

Table 3 The values of K_{OM} and G in six kinds of paddy soil

No.	Prochloraz		Sportak	
	K_{OM}	$G/kJ \cdot mol^{-1}$	K_{OM}	$G/kJ \cdot mol^{-1}$
Soil 1	3 521	20. 23	3 186	19. 99
Soil 2	2 597	19. 48	2 226	19. 10
Soil 3	2 455	19. 34	2 079	18. 91
Soil 4	1 979	18. 81	1 618	18. 31
Soil 5	2 177	19. 04	1 777	18. 54
Soil 6	2 229	19. 10	1 781	18. 54
Average	2 493	19. 33	2 111	18. 90

Table 4 Correlation between K_f and properties of soil

Properties of soil	Prochloraz		Sportak	
	Related equation	r	Related equation	r
OM %	$K_f = 15. 31 x + 25. 47$	0. 963 3 **	$K_f = 10. 65 x + 27. 80$	0. 951 4 **
pH	$K_f = 14. 51 x - 11. 43$	0. 583 7	$K_f = 9. 996 x + 2. 692$	0. 571 0
CEC	$K_f = 3. 277 x + 33. 62$	0. 854 3 *	$K_f = 2. 342 x + 32. 71$	0. 866 9 *
Clay (%)	$K_f = 4. 611 x - 50. 67$	0. 813 8 *	$K_f = 3. 230 x - 25. 75$	0. 809 1 *
Silt (%)	$K_f = -1. 884 x + 149. 1$	- 0. 568 6	$K_f = - 1. 411 x + 117. 8$	- 0. 365 3
Sand (%)	$K_f = 0. 519 8 x + 56. 68$	0. 150 3	$K_f = 0. 462 6 x + 46. 24$	0. 190 0

Note: x is represented to the value of OM %, pH, CEC, Clay, Silt and Sand, correspondingly.

(2) 咪鲜胺和施保克在 6 种水稻土中的吸附性较强, 属难移动的物质, 其 G 均小于 40 kJ/mol, 表现为物理吸附过程。

(3) 咪鲜胺在加工成施保克后, 可以明显减少咪鲜胺在土壤中的吸附量, 其对应的 K_f 值减少了约 1/3。

(4) 咪鲜胺和施保克在 6 种水稻土中的 K_f 值之间存在较大差异, 且咪鲜胺的 K_f 值变化幅度较施保克的大, 这说明咪鲜胺在土壤中的吸附受土壤性质的影响大于施保克。

(5) 土壤有机质含量、阳离子交换量和粘粒含量是影响咪鲜胺和施保克在土壤中吸附的主要因素。

参考文献:

- [1] LIU Weiping (刘维屏), JIJin (季瑾). 农药在土壤中归宿的主要支配因素——吸附和脱附 [J]. China Environ Sci (中国环境科学), 1996, 16(1): 25-30.
- [2] DAI Shu-gui (戴树桂), WANG Ju-xian (王菊先), WANG Yi (王义). 2, 4, 6-三氯酚在模型水生生态系统中的归宿 [J]. Environ Chem (环境化学), 1994, 13(6), 510-518.
- [3] DING Yan-bin (丁言斌), SONG Wei-hua (宋卫华), WANG Lian-sheng (王连生), et al 批量平衡法研究芳香族酮类化合物在东北黑土中的吸附 [J]. Environ Chem (环境化学), 2000, 19(4): 330-334.

- [4] GUO Rong-bo (郭荣波), CHEN Jiping (陈吉平), ZHANG Qing (张青), et al 五种不同类型土壤中有机化合物土壤吸附系数的预测 [J]. Chromatogram (色谱), 2004, 22(1): 57-60.
- [5] HU Ji-ye (胡继业), FAN Zhi-jin (范志金), QIAN Chuan-fan (钱传范). 新磺酰胺除草剂单啮磺隆的 HPLC 分析及其在土壤中吸附性能研究 [J]. Agro-environmental Protection (农业环境保护), 2001, 20(1): 12-14.
- [6] FAN Bang-tang (樊邦棠). Environmental Chemistry (环境化学) [M]. Hangzhou (杭州): Zhejiang University Press (浙江大学出版社), 1991. 503-521.
- [7] Harries R G. The development of prochloraz (BTS40542): a broad spectrum fungicide for the control of cereal disease [J]. Proc Br Crop Conf-Pests Dis, 1979, (35): 269-273.
- [8] R üters H, Höllrigl-Rosta A, Kreuzig R, et al Sorption behavior of prochloraz in different soils [J]. J Agric Food Chem, 1999, 47(3): 1242-1246.
- [9] McCall P J, Laskowski D A, Swann R L. Test protocols for environmental fate and movement of toxicants [J]. Proc Symp AOAC, 1980. 89-109.
- [10] YANG Weichun (杨炜春), LIU Weiping (刘维屏), MA Yun (马云), et al 扑草净和扑灭通在土壤中吸附及其与色谱热力学函数的相关性 [J]. Acta Pedologica Sinica (土壤学报), 2002, 39(5): 693-398.

(Ed. JIN S H)