

彭家慧, 欧晓明, 欧 将, 等. 新农药三氟苯嘧啶在土壤中的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2371-2376.

PENG Jia-hui, OU Xiao-ming, OU Jiang, et al. Adsorption of a new insecticide triflumezopyrim on soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10): 2371-2376.

新农药三氟苯嘧啶在土壤中的吸附

彭家慧^{1,2,3}, 欧晓明^{2,3}, 欧 将^{2,3}, 杨志富^{2,3}, 吴道新^{1*}

(1.长沙理工大学化学与生物工程学院, 长沙 410114; 2.湖南化工研究院国家农药创制工程技术研究中心, 长沙 410014; 3.湖南加法检测有限公司, 长沙 410014)

摘要:为杀虫剂三氟苯嘧啶合理使用准则的制定和环境安全性评价, 本文选择湖南红壤、北京潮土和吉林黑土等3种代表性土壤, 采用批量平衡法研究了三氟苯嘧啶在土壤中的吸附。试验结果表明: 三氟苯嘧啶在土壤中的吸附可用Freundlich吸附等温方程很好地拟合, 其在湖南红壤、北京潮土和吉林黑土中的吸附系数 K_F 值分别为1.24、2.02和6.63, 其 ΔG 变化绝对值分别为0.093、1.642和4.438, 均小于 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明三氟苯嘧啶在土壤中的吸附以物理作用为主。三氟苯嘧啶在土壤中的吸附与土壤理化性质和药剂本身结构有关, 其中以土壤有机质含量和黏粒含量对吸附的影响最显著, 沙粒的影响次之, 而土壤pH值和粉粒含量对吸附的影响最小, 说明有机质含量和黏粒含量是三氟苯嘧啶在土壤中吸附的主导支配因素。

关键词:三氟苯嘧啶; 吸附; 自由能; 土壤

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)10-2371-06 doi:10.11654/jaes.2019-0291

Adsorption of a new insecticide triflumezopyrim on soils

PENG Jia-hui^{1,2,3}, OU Xiao-ming^{2,3}, OU Jiang^{2,3}, YANG Zhi-fu^{2,3}, WU Dao-xin^{1*}

(1.College of Chemical and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2.National Engineering Research Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410014, China; 3.Hunan J&F Testing Co.Ltd, Changsha 410014, China)

Abstract: Triflumezopyrim is a novel class of mesoionic insecticides discovered by DuPont Crop Protection, and registered for use on rice, vegetables, and fruits for control of insect pests. In order to provide a reference for setting of reasonable application guidelines and ecological risk assessment of the insecticide, adsorption of triflumezopyrim on three soils, the laterite from Hunan Province, fluvo-aquic soil from Beijing, and terra preta from Jilin Province was studied in the laboratory using high performance liquid chromatography (HPLC) with diode array detector (DAD) according to batch equilibrium method. The experimental results showed that there was a weak sorption of triflumezopyrim on soils. The adsorption isotherms of triflumezopyrim on soils can be described very well by Freundlich equation, and the adsorption coefficient (K_F) of triflumezopyrim on the laterite, fluvo-aquic soil, and terra preta was 1.24, 2.02, and 6.63, respectively, and the adsorption free energy (ΔG) was 0.093, 1.642, and 4.438, respectively, indicating that the adsorption largely resulted from the physical adsorption, according to the pesticide environmental test guidelines of China. The adsorption coefficient K_F value of triflumezopyrim was influenced by physicochemical properties of soils, and the chemical structure and water solubility of the insecticide itself. Most significant correlation was observed between the K_F value of triflumezopyrim and the organic matter and clay content of soils; slight correlation between the K_F value of triflumezopyrim and the sand content of soils, and very poor correlation between the K_F value of triflumezopyrim and pH value and silt content of soils, suggesting that the organic matter and clay content of soils are important factors affecting the adsorption of triflumezopyrim in water-soil environment system.

Keywords: Triflumezopyrim; adsorption; free energy; soil

收稿日期: 2019-03-18 录用日期: 2019-05-29

作者简介: 彭家慧(1993—), 女, 湖南长沙人, 硕士研究生, 从事农药残留化学研究。E-mail: pjh.819@qq.com

*通信作者: 吴道新 E-mail: daoxinwu@126.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0300708); 国家自然科学基金项目(21572050, 21672057)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2016YFD0300708); The National Natural Science Foundation of China (21572050, 21672057)

土壤是最重要的环境要素之一,它既是农药的汇,又是农药的源。施入农田的农药大部分残留于土壤环境介质中。据报道,农药使用后有80%~90%的量最终将进入土壤,而进入土壤的农药将发生一系列物理化学过程,如被土壤胶粒及有机质吸附、随水分向四周移动(地表径流)或向深层土壤移动(淋溶)、向大气中挥发扩散、被作物吸收、被土壤微生物降解等。农药在环境中的物理行为很大程度上取决于农药在土壤中的吸附与解吸能力。土壤对农药的吸附作用不仅降低了农药在土壤中的生物活性、移动性和挥发性,而且对农药在土壤中的残留性也有一定的影响。因此,农药在土壤中的吸附和解吸是其在土壤-水环境中归宿的主要支配因素^[1-2],也是其登记资料规定的重要内容。

三氟苯嘧啶(Triflumezopyrim),化学名称为3,4-二氢-2,4-二氧代-1-(嘧啶-5-基甲基)-3-(α, α -三氟间甲苯基)-2H-吡啶并[1,2- α]嘧啶-1-鎓-3-盐,是美国杜邦公司研发的一种新型介离子类杀虫剂,其通过抑制昆虫乙酰胆碱受体上正构位点的结合而表现出杀虫活性^[3-5],主要登记用于防治稻飞虱等作物害虫,可代替已产生抗药性的吡虫啉等杀虫剂^[6],其化学结构见图1。目前国内外有关该杀虫剂的研究主要涉及合成、应用技术等方面^[3-7],而其在环境介质中的归趋研究报道较少。基于此,本文选择了国内3种代表性稻田土壤,采用振荡平衡法研究了三氟苯嘧啶在土壤中的吸附及其影响因素,以期为该药剂的合理使用准则制定和环境风险评价提供依据。

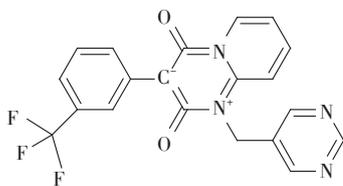


图1 三氟苯嘧啶的结构式

Figure 1 Chemical structural of triflumezopyrim

1 材料与方法

1.1 主要仪器和药品

主要仪器:20AT型高效液相色谱仪配二极管阵列检测器和LC solution化学工作站(日本岛津公司),AL204型分析天平(瑞士梅特勒·托利多仪器有限公司),MIKRO 220R型高速离心机(德国海蒂诗公司),BS-1E型数显恒温振荡培养箱(常州市万丰仪器制造有限公司)。

主要试剂和药品:氯化钙(国药集团化学试剂有限公司)、磷酸(西陇科学股份有限公司)均为分析纯;乙腈(格雷斯中国有限公司)为色谱纯;去离子水由实验室Millipore制备;三氟苯嘧啶原药(纯度质量百分数 $\geq 98.0\%$),系国家农药创制工程技术研究中心提供。

1.2 供试土壤

试验用土壤来源于湖南长沙、北京和吉林长春等3个不同地区的稻田土壤,其土壤类型和具体理化性质参数列于表1。土样风干,研碎,过0.22 mm筛待用。

1.3 试验方法

吸附实验采用振荡平衡法^[8-9]。准确称取2.0 g过筛的土壤样品于50 mL具塞磨口离心管中,按预试验确定的固液比(1:2)加入一定体积含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 的三氟苯嘧啶溶液,加塞后于恒温振荡器上 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 振荡24 h,然后将混浊液转移到50 mL具盖聚乙烯离心管,以 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心5 min。取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后,采用HPLC法^[10-11]测定其吸附平衡浓度。

根据吸附前后溶液的浓度变化计算出不同种类土壤对三氟苯嘧啶的吸附量。所有试验均采用2水平1空白以消除三角瓶和离心管造成的农药损失。

1.4 色谱测定条件

参照彭家慧等^[10]的方法并稍加改进,色谱测定条件:色谱柱为Inert Sustain C_{18} 色谱柱($5 \mu\text{m}$, $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$),流动相为乙腈:1%磷酸溶液(V:V=65:35),

表1 3种供试土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of three test soils

土壤来源 Soil source	土壤类型 Soil type	pH	有机质含量 Organic matter/%	阳离子交换量 Cation exchange capacity / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	黏粒 Clay/%	粉粒 Silt/%	砂粒 Sand/%
长沙	红壤	5.05	0.95	12.13	10.0	27.1	62.9
北京	潮土	7.85	1.22	18.05	14.6	19.3	66.1
长春	黑土	7.02	2.81	20.70	26.7	21.4	51.9

流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 检测波长 233 nm , 进样量 $20 \text{ } \mu\text{L}$ 。在此色谱条件下三氟苯嘧啶的保留时间为 7.5 min 。

1.5 统计方法

所有试验数据均采用 DPS 统计软件进行统计分析^[11], 吸附等温方程采用 Marquardt 法拟合。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的验证

准确称取一定量的三氟苯嘧啶标准品用乙腈溶解配制成 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液, 再用稀释法配制成浓度分别为 0.01 、 0.05 、 0.5 、 1 、 5 、 10 、 20 、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列标准溶液, 按照 1.4 的色谱测定条件进行测定, 得到三氟苯嘧啶的峰面积 (Y) 与质量浓度 (X) 之间的回归曲线方程 $Y=88\ 362X+14\ 751$, $R^2=0.999\ 7$ 。可见, 在 $0.01\sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 三氟苯嘧啶标准溶液的峰面积与质量浓度间呈良好的线性关系。该方法的 LOD 为 0.2 ng , 三氟苯嘧啶在水中的 LOQ 为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

用空白水样进行三氟苯嘧啶 3 个质量浓度的添加回收率试验, 每个处理重复 5 次, 同时设置空白对照。按 1.4 的色谱测定条件测定其添加回收率, 结果表明在 0.025 、 2.5 、 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3 个添加水平下, 三氟苯嘧啶在水中的平均田间回收率为 $90.4\%\sim 97.7\%$, 相对标准偏差为 $0.6\%\sim 2.6\%$, 说明该方法满足本试验残留检测分析的基本要求。

2.2 三氟苯嘧啶在土壤中的吸附平衡

准确称取 3 种供试土壤各 14 份, 每份 2.0 g , 分别置于 50 mL 离心管中, 加入一定量 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$) 的三氟苯嘧啶溶液, 设置 1 组平行样, 旋紧瓶盖于恒温振荡器中 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 恒温振荡 ($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 于振荡 0.5 、 3 、 6 、 9 、 24 、 44 、 48 h 取样测定三氟苯嘧啶在 3 种土壤中的吸附量, 结果如图 2 所示。可见, 三氟苯嘧啶在土壤中的吸附大致分为两个阶段:

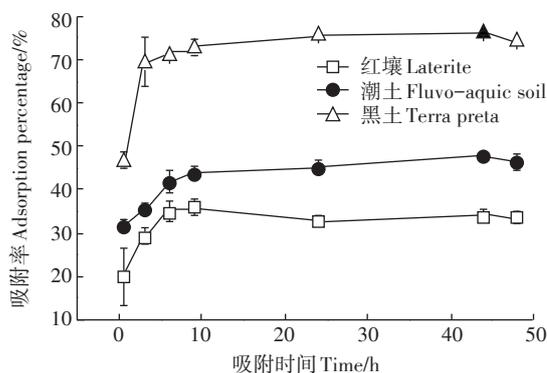


图 2 三氟苯嘧啶在土壤中的吸附平衡曲线

Figure 2 Adsorption equilibration curves of triflumezopyrim in test soils

起初是快速吸附阶段 ($0\sim 3 \text{ h}$), 在 3 h 时其在红壤、潮土和黑土中的吸附率分别为 29.2% 、 35.5% 和 69.4% ; 然后进入慢速吸附阶段 ($3\sim 48 \text{ h}$), 9 h 后吸附达到基本平衡, 此时三氟苯嘧啶在红壤、潮土和黑土中的最大吸附率分别为 36.0% 、 43.8% 和 75.7% 。本试验过程中, 为了达到充分吸附平衡, 控制吸附试验时间为 24 h 。

为了更好地预测三氟苯嘧啶在水-土壤系统中的迁移过程, 运用 Elovich 和准二级模型方程考察了三氟苯嘧啶在水-土壤系统中的吸附动力学^[12-13], 其拟合结果见表 2。由表 2 可知, 三氟苯嘧啶在 3 种水-土壤系统中的吸附动力学可以用准二级方程较好拟合, 其拟合效果 ($R^2 > 0.999$) 明显优于 Elovich 模型, 其在红壤、潮土和黑土系统中的平衡吸附量 q_e 分别为 3.299 、 $4.614 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $7.358 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.3 三氟苯嘧啶在土壤上的吸附等温线

准确称取 2 g 土壤样品若干份于离心管中, 分别加入一定体积含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 的浓度为 0.5 、 1.0 、 5.0 、 10.0 、 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三氟苯嘧啶溶液, 于 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 的恒温振荡器中恒温振荡 ($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 24 h 后测定平

表 2 三氟苯嘧啶在水-土壤系统中的吸附平衡动力学方程及其参数

Table 2 Adsorption kinetic models and parameters of triflumezopyrim on soils

土壤类型 Soil type	准二级方程 Pseudo-second order equation $t/q_t = 1/(k_2q_e^2) + t/q_e$			Elovich 模型 Elovich equation $q_t = a + b \ln t$		
	$q_e / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$k_2 / \text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	R^2	a	b	R^2
红壤	3.299	0.487	0.999 3	2.495	0.263	0.567 0
潮土	4.614	3.586	0.999 3	3.292	0.343	0.920 0
黑土	7.358	1.956	0.999 7	5.577	0.544	0.748 2

注: q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; t 为吸附时间, h ; a 、 b 为常数。

Notes: $q_t (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ and $q_e (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ are the amount of triflumezopyrim adsorbed at time t and under equilibrium conditions, respectively. $k_2 (\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ is the pseudo-second-order model rate constant for adsorption. $t (\text{h})$ is time. a and b are constant.

衡溶液中三氟苯嘧啶的浓度,并分别采用 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合吸附等温试验数据,结果见表 3。三氟苯嘧啶在 3 种土壤中的吸附等温线可用 Freundlich 和 Langmuir 方程较好拟合,且 Freundlich 模型($R^2=0.996\sim 0.998$)的拟合效果稍优于 Langmuir 模型($R^2=0.936\sim 0.986$)。在 Freundlich 等温式中,吸附系数 K_F 代表土壤对农药吸附的程度和强弱。本试验研究发现,三氟苯嘧啶在红壤、潮土和黑土 3 种土壤中的吸附容量存在明显差异,其 K_F 值分别为 1.24、2.02 和 6.63, K_F 值越大,意味着该农药在该土壤上的吸附能力越强,流动性越弱。此外, $1/n$ 小于 1,说明在实验浓度范围内,三氟苯嘧啶在水-土壤系统中两相平衡浓度之间不呈线性关系。

农药等有机物在土壤中的 K_F 值会因土壤性质不同而存在较大差异,而且与土壤有机质含量(OM%)具有较好的正相关性。通常将 K_F 值用土壤有机碳含量进行标准化为 K_{oc} 值,即

$$K_{oc} = \frac{K_F}{OM\%/1.724}$$

农药有机碳吸附系数(K_{oc})低于 500 时,该农药被认为是流动的并且伴随着淋溶^[14]。Pionke 等^[14]认为当农药水溶解度 $>30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 且 $K_F < 5$ 时,农药具有淋溶渗

表 3 三氟苯嘧啶在土壤上的吸附方程及参数
Table 3 Adsorption isotherm models and parameters of triflumezopyrim on soils

土壤类型 Soil type	Freundlich 模型 Freundlich model			Langmuir 模型 Langmuir model		
	K_F	$1/n$	R^2	$1/q_s = 1/q_{max} + 1/(K_L \cdot q_{max} \cdot C_e)$	q_{max}	R^2
红壤	1.24	0.811	0.996	18.3	0.072	0.979
潮土	2.02	0.756	0.998	16.6	0.145	0.936
黑土	6.63	0.724	0.998	16.4	0.737	0.986

注: q_s 为土壤对农药的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_e 为溶液中农药平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附系数; n 为线性回归系数, q_{max} 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_L 为常数。

Note: q_s ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) is constant of the substance adsorbed on the soil at adsorption. C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) is mass concentration of the substance in aqueous phase at adsorption equilibrium. K_F is Freundlich adsorption coefficient. n is regression constant. q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) is the maximum adsorption. K_L is constant.

表 4 三氟苯嘧啶在土壤上的吸附热力学参数

Table 4 The adsorption thermodynamic parameters of triflumezopyrim on soils

土壤类型 Soil type	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	283 K	293 K	303 K	平均		
红壤	-0.064	-0.101	-0.113	-0.093	0.612	0.002 4
潮土	-1.390	-1.717	-1.819	-1.642	4.649	0.021 5
黑土	-3.957	-4.609	-4.747	-4.438	7.128	0.039 5

漏到地下水中的潜力。经换算得到三氟苯嘧啶在红壤、潮土和黑土中的 K_{oc} 值分别为 0.96、1.26 和 2.27,说明三氟苯嘧啶在土壤中的吸附作用较弱,其施用后易在土壤中发生径流和迁移等现象,具有污染地下水的潜在风险。

2.4 三氟苯嘧啶在土壤中的吸附热力学

有机污染物在土壤上发生吸附时,其自由能变化是反映土壤对农药等有机污染物吸附特性的主要热力学参数。根据吸附自由能变化的大小,可推断土壤对农药吸附的机制。当自由能变绝对值 $\Delta G < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时为物理吸附,反之为化学吸附。属于物理吸附的农药,吸附平衡速率较快,吸附是可逆过程,而化学吸附的吸附平衡速率较慢,吸附是不可逆过程,施入土壤后易钝化而失去活性^[8]。吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)通常用来评估农药在土壤上吸附过程的可行性及其热力学^[8,15],其计算方程式如下:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_F$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

式中: R 为普适气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K ; K_F 为 Freundlich 吸附系数。

根据上述方程求出三氟苯嘧啶在 3 种土壤中的吸附自由能,结果列于表 4。可见,三氟苯嘧啶在 3 种土壤上的平均 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 变化绝对值均小于 $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明三氟苯嘧啶在 3 种土壤上的吸附过程主要是物理吸附。

2.5 土壤性质对三氟苯嘧啶吸附性能的影响

自然条件下,农药在土壤中的吸附受土壤理化性质、农药化学结构及气候等多种因素的影响。例如,对于离子型农药的吸附,土壤的酸碱度、有机质和黏土矿物是影响其在土壤中吸附的最重要因素,而对于非离子型有机物,由于疏水键和范德华力的作用,土壤有机质对农药吸附的影响就显得更重要,但当土壤有机质含量较低时,土壤其他性质如土壤类型、 pH 值、黏土含量和水合氧化物也是应考虑的影响因素^[1-2,8,14-17]。

将3种土壤对三氟苯嘧啶的 K_f 值与各土壤有机质含量、pH值、阳离子交换量和黏粒含量等数据进行单因子回归分析,所得结果列于表5。可见,土壤有机质、黏粒含量、沙粒含量和阳离子交换量对三氟苯嘧啶在土壤中的吸附具有程度不同的影响,其中以有机质含量和黏粒含量的影响最显著,表现出很好的相关性,而土壤pH值和粉粒含量对吸附的影响较小,与 K_f 值的相关性很差,说明有机质含量和黏粒含量是三氟苯嘧啶在土壤中吸附的主导支配因素。至于沙粒含量对三氟苯嘧啶吸附的影响,可能与三氟苯嘧啶的化学结构有关,即土壤中带负电荷的无机沙粒与有机胶体对两性离子型农药分子具有一定的吸附作用,即三氟苯嘧啶分子中的 N^+ 与土壤沙粒表面上的负电荷产生了离子偶极作用,进而表现出其被吸附。

2.6 三氟苯嘧啶结构与性质对吸附性能的影响

农药等有机物在水中溶解度的大小直接决定它们的环境化学行为及其对环境影响程度的大小。不少研究表明,疏水性化合物在水中的溶解度与吸附呈负相关关系,即在水中溶解度越大的化合物,越难被土壤和沉积物吸附。相反,在水中溶解度小的化合物则易被吸附^[18]。本试验研究也证明了这一点,即一方面是三氟苯嘧啶有较强的亲水性,其在水中的溶解度为 $230\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,使其不易被土壤吸附;另一方面,三氟苯嘧啶属于新型介离子类杀虫剂,其两性离子结构与水分子之间的离子偶极力产生的水合作用也可能促进了三氟苯嘧啶的水溶性,降低了其在土壤中的吸附量。

3 结论

(1)三氟苯嘧啶在红壤、潮土和黑土3种土壤中

表5 三氟苯嘧啶吸附系数 K_f 值与土壤理化特性参数的相关性单因子分析

Table 5 Correlation single-factor analysis between K_f value and physicochemical parameter of soils

土壤特性 Soil properties	线性回归方程 Linear regression equation	R^2
pH值	$Y=0.511\ 6X+5.790\ 8$	0.127 8
有机质含量Organic matter/%	$Y=0.345\ 0X+0.522\ 5$	0.999 9
阳离子交换量Cation exchange capacity/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$Y=1.237\ 9X+12.879\ 0$	0.675 4
黏粒Clay/%	$Y=-2.934\ 0X+7.427\ 0$	0.981 7
粉粒Silt/%	$Y=-0.532\ 8X+24.356\ 0$	0.147 9
砂粒Sand/%	$Y=-2.401\ 0X+68.216\ 0$	0.881 9

的吸附可用Freundlich模型较好拟合,其 K_f 值分别为1.24、2.02和6.63,说明其在土壤中的吸附作用较弱,流动性较强,具有污染地下水的潜在风险。

(2)三氟苯嘧啶在土壤中的吸附属于吸热自发过程,其平均吸附自由能绝对值均小于 $10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明三氟苯嘧啶在土壤中的吸附过程主要是物理吸附。

(3)三氟苯嘧啶在土壤中的吸附与土壤理化性质有关,其中以土壤有机质含量和黏粒含量对吸附的影响最显著,而土壤pH值和粉粒含量对吸附的影响较小,说明有机质含量和黏粒含量是三氟苯嘧啶在土壤中吸附的主要支配因素。此外,三氟苯嘧啶分子本身的介离子特性对其在土壤中的吸附也具有一定影响。

参考文献:

- [1] 刘维屏,季 谨. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素:吸附和脱附[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1):25-30.
LIU Wei-ping, JI Jin. One of the most important factors affecting the fate of pesticides in soil-water environmental: Sorption and desorption [J]. *China Environmental Sciences*, 1996, 16(1):25-30.
- [2] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
LIU WEI-ping. Pesticide environmental chemistry[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2006.
- [3] Holyoke C W, Cordova D, Zhang W M. Mesoionic insecticides: A novel class of insecticides that modulate nicotinic acetylcholine receptors[J]. *Pest Management Science*, 2017, 73(4):796-806.
- [4] US EPA. Triflumezopyrim: Human health risk assessment to establish tolerances for rice without U. S. Registration[EB/OL]. (2017-08-17) [2019-05-18]. <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2016-0142-0003>.
- [5] Zhang W M, Holyoke Jr C W, Pahutskia T F, et al. Mesoionic pyrido[1, 2-a] pyrimidinones: Discovery of triflumezopyrim as a potent hopper insecticide[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2017, 27(1): 16-20.
- [6] 朱友理,何东兵,曹书培,等. 三氟苯嘧啶对稻飞虱的防效及对天敌的安全性[J]. 中国植保导刊, 2018, 39(8):71-74.
ZHU You-li, HE Dong-bing, CAO Shu-pei, et al. Controlling efficiency of trifluorobenzidine against rice plant hopper and its safety to natural enemies[J]. *Bulletin of China Plant Protection*, 2018, 39(8):71-74.
- [7] 英君伍,雷光月,宋玉泉,等. 三氟苯嘧啶的合成与杀虫活性研究[J]. 现代农药, 2017, 16(2):14-16,20.
YING Jun-wu, LEI Guang-yue, SONG Yu-quan, et al. Synthesis and bioactivity of triflumesopyrim[J]. *Modern Agrochemicals*, 2017, 16(2): 14-16,20.
- [8] 欧晓明,余淑英,罗 玲,等. 新农药硫脲醚在土壤上的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):577-582.
OU Xiao-ming, YU Shu-ying, LUO Ling, et al. Adsorption of novel oxime insecticide IINPC-A9908 on soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):577-582.

- [9] OECD. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method[EB/OL]. (2000-01-21) [2019-05-18]. <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264069602-en.pdf?expires=1546505398&id=id&accname=guest&checksum=BB55104BD56A6662742D9B8118C95B77>.
- [10] 彭家慧, 廖丽萍, 聂思桥, 等. 三氟苯嘧啶在水稻、土壤和田水中的残留分析方法[J]. 农药, 2018, 57(1): 50-53.
PENG Jia-hui, LIAO Li-ping, NIE Si-qiao, et al. Analysis of trifluoropyrim residues in rice, soil and field water[J]. *Chinese Agrochemicals*, 2018, 57(1): 50-53.
- [11] 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及其DPS数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 648.
TANG Qi-yi, FENG Ming-guang. Practical statistical analysis and DPS data processing system[M]. Beijing: Scientific Press, 2002: 648.
- [12] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 二版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Kondo S, Ishikawa T, Abe I. Sorption science[M]. 2th Edition. Beijing: Chemical Industrial Press, 2006.
- [13] Boivin A, Cherrier R, Schiavon M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(5): 668-676.
- [14] Pionke H B, Glotfelty D E, Lucas A D, et al. Pesticide contamination of groundwaters in the mahantango creek watershed[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1988, 17(1): 76-84.
- [15] Swann R L, Laskowski D A, McCall P J, et al. A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient, soil sorption constant, water to air ratio, and water solubility[J]. *Residue Reviews*, 1983, 85: 17-28.
- [16] Singh A, Srivastava A, Srivastava P C. Sorption-desorption of fipronil in some soils, as influenced by ionic strength, pH and temperature[J]. *Pest Management Science*, 2016, 72(8): 1491-1499.
- [17] Senesi N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances[J]. *Sci Total Environ*, 1992, 123/124: 347-377.
- [18] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
WANG Lian-sheng. Chemistry of organic pollution[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.