

# 扬州市职业大学

## 毕业论文

题目： 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中吸附-  
解吸动态特性

学 院：	园林园艺
专 业：	园艺技术
班 级：	14 级
姓 名：	刘苗苗
学 号：	140901115
指导教师：	徐志英
完成时间：	2017 年 5 月

## 摘 要

为了综合评价氯虫苯甲酰胺在土壤环境中的吸附特性,进一步探讨其在土壤中的环境行为,为其在土壤中的环境风险和污染修复提供理论依据。本研究采用批量恒温处理平衡法,研究了氯虫苯甲酰胺在湖南娄底、河北张家口、海南海口3种不同类型的土壤中的吸附和解吸行为。研究表明,氯虫苯甲酰胺在3种土壤中吸附过程符合 Freundlich 模型,吸附强弱次序依次为湖南娄底土>河北张家口土>海南海口土,吸附等温线系数(KF)为3.3806~7.8686。氯虫苯甲酰胺在3种土壤中的吸附行为以物理吸附为主,且随着温度的升高,吸附能力增强。氯虫苯甲酰胺在3种土壤中有机碳标化的分配常数(KOC)为315.47~439.04,平均值为371.82,表明氯虫苯甲酰胺在3种土壤中的移动性较弱。解吸试验结果表明氯虫苯甲酰胺在3种土壤中的解吸过程均存在迟滞现象。此研究在为氯虫苯甲酰胺在环境安全性评价及合理使用提供科学依据。

**关键词:** 氯虫苯甲酰胺, 吸附, 解吸附, 土壤

# 目 录

摘 要.....	I
前 言.....	1
一、材料与amp;方法.....	1
(一) 供试材料.....	1
1. 供试土壤样品.....	1
2. 试剂.....	1
(二) 试验方法.....	1
1. 吸附动力学试验.....	1
2. 吸附解吸附等温试验.....	2
3. 不同温度下氯虫苯甲酰胺在土壤中的吸附试验.....	2
(三) 溶液中氯虫苯甲酰胺的检测条件.....	2
(四) 数据分析.....	2
1. Freundlich 吸附方程.....	2
2. 吸附热力学方程.....	2
3. 滞后系数 (H) .....	3
二、结果与分析.....	3
(一) 氯虫苯甲酰胺在土壤中的吸附动力学.....	3
(二) 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附行为.....	3
(三) 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的解吸行为.....	4
(四) 不同温度对氯虫苯甲酰胺在土壤中的吸附影响.....	5
三、结论.....	6
参考文献.....	7
致 谢.....	8

# 前言

农药在土壤环境中的迁移转化规律比较复杂,其中农药在土壤-水环境中的吸附-解吸行为是影响其在土壤中环境行为的支配要素之一<sup>[1]</sup>。农药在土壤中的持效性及其降解特性都与农药在土壤中的吸附-解吸行为密切相关。同时,随着化学工业的发展以及日常生产的需求,大量的化学物质如表面活性剂、腐殖酸被释放到土壤中,会直接影响到农药在土壤中的环境行为。氯虫苯甲酰胺是由美国杜邦公司开发的一种高效、低毒、作用机制独特的新型邻甲酰氨基苯甲酰胺类杀虫剂<sup>[2-4]</sup>,其激活昆虫兰尼碱受体细胞内钙释放通道,导致贮存钙离子的失控性释放影响钙平衡,导致停止进食,嗜睡,肌肉麻痹,最后昆虫死亡<sup>[5-7]</sup>,对鳞翅目等害虫高效,可以有效防治棉花、玉米、葡萄、梨果、土豆和草莓等害虫。氯虫苯甲酰胺用于水稻、蔬菜等生态系统后,会残留在水稻和蔬菜上,同时也会通过多种途径进入土壤和水体系统中,我国规定稻谷中氯虫苯甲酰胺的最大残留限量为 0.5 mg/kg,玉米中 0.02 mg/kg<sup>[8]</sup>。目前关于氯虫苯甲酰胺的研究报道,目前主要集中在其检测方法<sup>[11-14]</sup>,杀虫机理和杀虫效果<sup>[15-19]</sup>以及合成方法<sup>[17,21]</sup>等方面。在环境生物安全性评价方面,仅有少量报道。目前,尚无氯虫本甲酰胺在土壤中的吸附-解吸行为的研究,因此,系统探究氯虫本甲酰胺在土壤中的环境行为对于该农药的安全合理施用有一定指导和借鉴意义,为该农药的环境安全性评价及合理使用提供科学依据。

## 一、材料与方 法

### (一) 供试材料

#### 1. 供试土壤样品

试验所用的 3 种土壤分别采自湖南省娄底市、河北省张家口市、海南省海口市。所用土壤样品均采自 0-20 cm 土层,经自然风干后研磨过 0.6 mm 筛备用。各土壤的理化性质见表 1。

表 1 3 种土壤的理化性质

Table1 Physical and chemical properties of three kinds of soils

土壤	含水量	pH	有机质含量	有机碳含量
湖南娄底	13.51%	5.11	0.77%	0.45%
海南海口	0.17%	7.69	2.18%	1.27%
河北张家口	3.57%	8.14	1.73%	1.00%

#### 2. 试剂

L-2000 高效液相色谱仪(日本日立公司);恒温振荡器(上海福玛仪器有限公司)。氯虫苯甲酰胺标准品(纯度为 99.0%) (美国 Chemservice 公司提供);乙腈为色谱纯(Tedia 公司);氯化钠,无水氯化钙,叠氮化钠等均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

### (二) 试验方法

#### 1. 吸附动力学试验

称取 2.5 g (折合含水量后)的供试土壤于 50 mL 锥形瓶中,用 0.01 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液

配制成 25 mL 浓度为 1mg/L 的氯虫苯甲酰胺溶液，再加入少许固体  $\text{NaN}_3$  作为生物杀灭剂。在振荡器上充分振荡，转速为 200rpm/min，温度控制在  $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。按照平行法，吸附时间设定按照平行法，吸附时间设定 0、2、4、6、8、12、16、24、32、40、48 h，每个吸附处理设 3 个重复，同时设置只有氯虫苯甲酰胺的 0.01mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液的对照处理，以及每个土壤不加氯虫苯甲酰胺的空白对照。振荡完成后以 6000 rpm/min 的速度离心 8 min，上层清液通过 0.22 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤。测定上清液中氯虫苯甲酰胺的浓度。

## 2. 吸附解吸附等温试验

称取 2.5 g（折合含水量后）的供试土壤于 50 mL 锥形瓶中，用 0.01 mol/L 的  $\text{CaCl}_2$  溶液配制成 25 mL 浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1、2 mg/L 的氯虫苯甲酰胺溶液，每个浓度 3 个重复，再加入少许固体  $\text{NaN}_3$  作为生物杀灭剂。在振荡器上充分振荡 24 h，转速为 200 rpm/min，温度控制在  $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，使其达到吸附平衡。然后以 6000 rpm/min 的离心速度离心 8min，上层清液通过 0.22  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤。测定水相中氯虫苯甲酰胺的浓度。随后弃去上清液，加入相同体积的 0.01mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液。在振荡器上充分振荡 24 h，转速为 200 prrm/min，使其达到解吸附平衡，然后以 6000 rpm/min 的速度离心 8 min，上层清液通过 0.22 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤。测定上清液中氯虫苯甲酰胺的浓度。

## 3. 不同温度下氯虫苯甲酰胺在土壤中的吸附试验

称取 2.5 g（折合含水量后）的供试土壤于 50 mL 锥形瓶中，用 0.01 mol/L 的  $\text{CaCl}_2$  溶液配制成 25 mL 浓度为 1 mg/L 的氯虫苯甲酰胺溶液，再加入少许固体  $\text{NaN}_3$  作为生物杀灭剂。分别设置振荡器温度分别为 288K、298K、308K，每个温度处理设置 3 个重复，在振荡器上充分振荡 24 h，转速为 200 rpm/min，然后以 6000 rpm/min 的速度离心 8 min，上层清液通过 0.22  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤。测定上清液中氯虫苯甲酰胺的浓度

### （三）溶液中氯虫苯甲酰胺的检测条件

样品氯虫苯甲酰胺的高效液相色谱条件见文献<sup>[22]</sup>，L-2000 型高效液相色谱仪（带 UV 检测器），Hypersil ODS 色谱柱：250 mm $\times$ 4.6 mm，5 $\mu\text{m}$ ；柱温：25 $^\circ\text{C}$ ；流动相：乙腈/水=65/35（V/V）；流速：1.0 mL/min；检测波长：268 nm；进样量：10  $\mu\text{L}$ 。

### （四）数据分析

#### 1. Freundlich 吸附方程

螺虫乙酯在土壤中的吸附-解吸作用采用 Freundlich 吸附模型进行拟合回归：

$$C_s = K_F C_e^{1/n}$$

$$\text{Log}C_s = \text{Log} K_F + 1/n \text{Log}C_e$$

式中， $C_s$  为吸附或解吸平衡时，土壤中螺虫乙酯的吸附量（mg/kg）； $C_e$  为吸附或解吸平衡时，螺虫乙酯的质量浓度（mg/L）； $K_F$ 、 $n$  为 Freundlich 常数。

吸附常数（ $K_F$ ）也可与土壤有机碳含量（%OC）及有机质含量（%OM）进行换算的得到  $K_{OC}$  值及  $K_{OM}$  值，公式如下：

$$K_{OC} = K_F / \%OC \times 100$$

$$K_{OM} = K_F / \%OM \times 100$$

#### 2. 吸附热力学方程

运用吉布斯自由能方程分析温度对螺虫乙酯吸附行为的影响，公式如下：

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

式中，T 为绝对温度（K）；R 为气体摩尔常数（8.314J/(K·mol)）； $\Delta G$ （kJ/mol）为吉

布斯自由能。

### 3. 滞后系数 (H)

螺虫乙酯在土壤中是否存在滞后现象可用滞后系数 ( $H$ ) 描述, 其公式如下:

$$H = n_{\text{解吸}} / n_{\text{吸附}}$$

式中,  $n_{\text{吸附}}$  和  $n_{\text{解吸}}$  分别为吸附和解吸的 Freundlich 常数。

## 二、结果与分析

### (一) 氯虫苯甲酰胺在土壤中的吸附动力学

氯虫苯甲酰胺在土壤中吸附 0、2、4、6、8、12、16、24、32、40、48 h 后, 测定了氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附情况。由图 2 可知在 0-8 h 以内, 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附速率较快, 吸附量急剧增大; 随着时间的增加, 吸附速率减小, 吸附量呈缓慢上升趋势, 当吸附时间达到 24 h 后, 土壤对氯虫苯甲酰胺的吸附基本达到平衡。因此, 本实验以 24 h 作为吸附平衡时间。在研究中发现, 对照处理对氯虫苯甲酰胺基本无吸收, 空白处理并未检测出氯虫苯甲酰胺, 因此, 可以认为吸附前后背景溶液中氯虫苯甲酰胺的减少是由于土壤的吸收。结合表 1 可以发现土壤有机质含量与土壤对氯虫苯甲酰胺的吸附量呈正比关系, Chiou<sup>[23]</sup> 对非离子农药研究发现, 土壤对非离子型农药吸附起决定作用的是有机质含量, 氯虫苯甲酰胺属于非离子型的弱极性化合物, 与本试验结果一致。

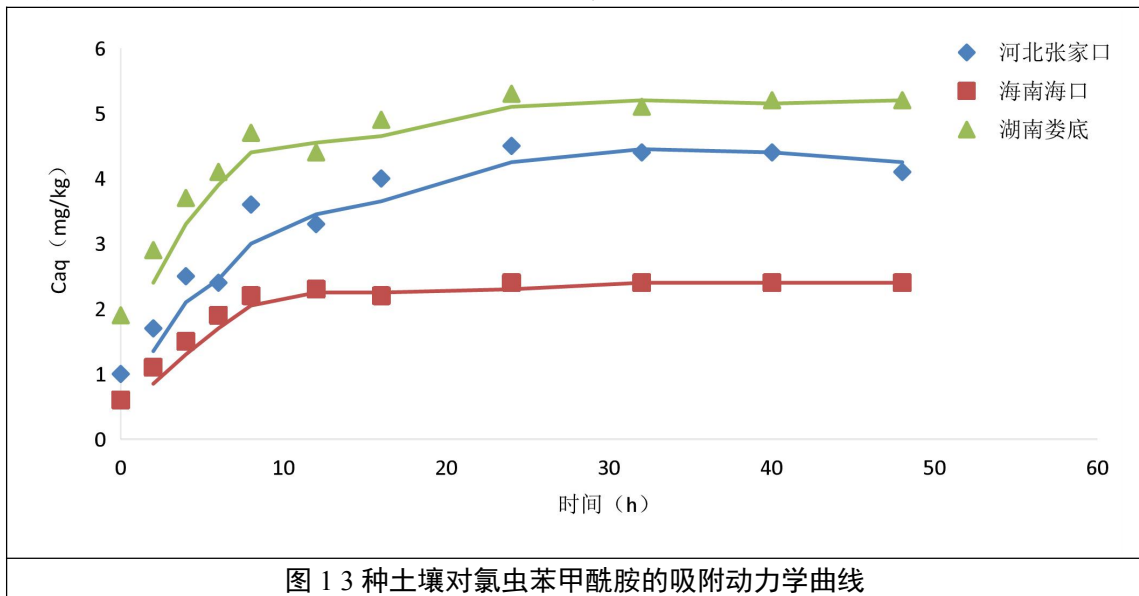


图 1 3 种土壤对氯虫苯甲酰胺的吸附动力学曲线

### (二) 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附行为

氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附和解吸等温线见图 2, 其在 3 种土壤中的等温吸附过程符合 Freundlich 模型, 其  $R^2$  平均值为 0.95。Freundlich 常数 ( $K_F$ ) 值反映的是土壤对农药的吸附能力, 表 2 中氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤吸附的 Freundlich 常数 ( $K_F$ ) 大小顺序依次为湖南娄底土 > 河北张家口土 > 海南海口土,  $K_F$  值递增顺序与土壤有机质含量 (表 1) 基本一致, 表明土壤有机质含量越高, 土壤对氯虫苯甲酰胺的吸附能力越强。1/n 是吸附或解吸附非线性程度以及吸附或解吸附机理差异的常数, 其反映的是吸附剂表面的非均匀性, 当

1/n=1 时为线性分配等温线, 1/n<1 时为非线性等温线, 1/n 值越小表示等温线的非线性越大。表二中 3 种土壤的 1/n 均小于 1, 表明氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附等温线均为非线性。属于“L 型”等温吸附线, 表明氯虫苯甲酰胺在较低浓度是与这 3 种土壤具有较强的亲和力, 但随着氯虫苯甲酰胺浓度的升高, 土壤对其亲和力逐渐降低。

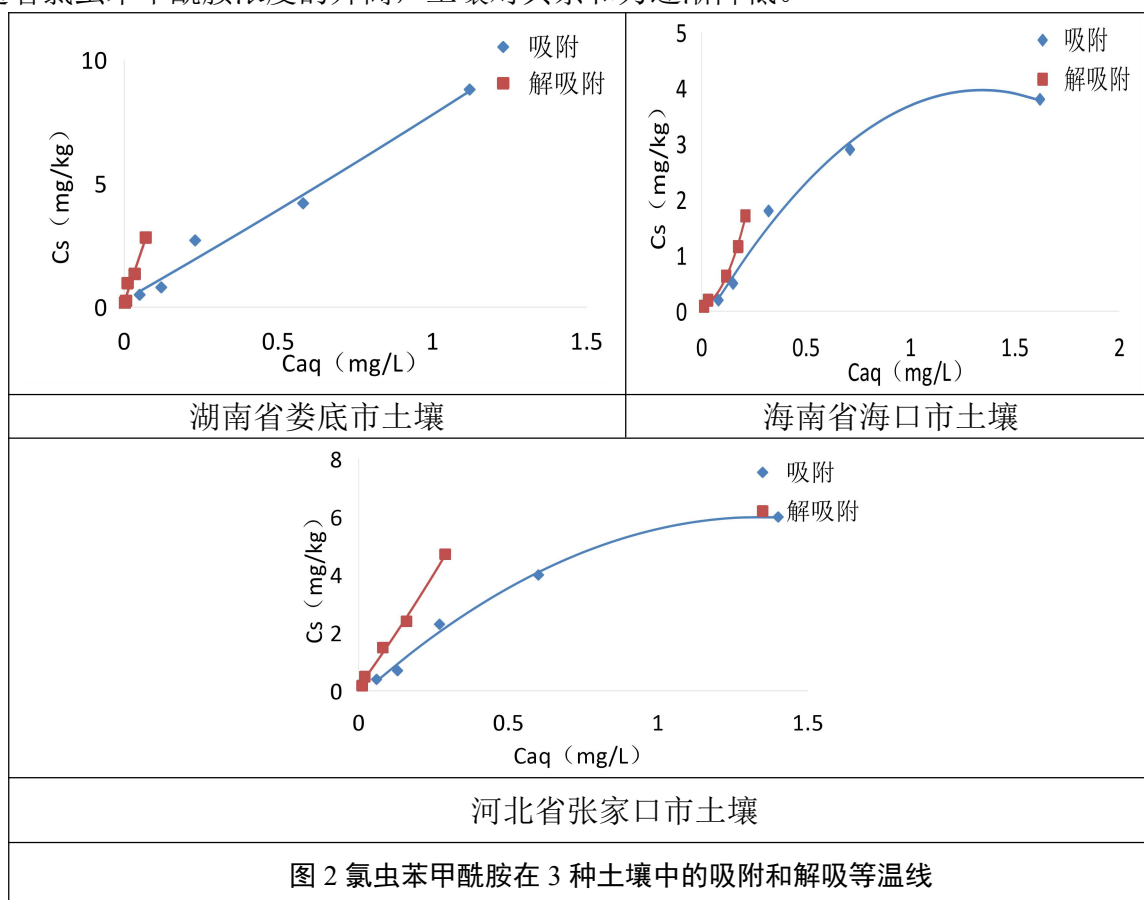


图 2 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附和解吸等温线

表 2 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的吸附参数

土壤	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$K_{OM}$	$K_{OC}$
湖南娄底土	7.8686	0.9409	0.9650	360.94	619.57
海南海口土	3.3806	0.9980	0.9173	439.04	751.24
河北张家口土	5.4576	0.9072	0.9604	315.47	546.76

### (三) 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的解吸行为

氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的解吸过程符合 Freundlich 模型,  $R^2$  范围为 0.9252~0.9818, 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的解吸过程是非线性的。解吸迟滞系数 (H) 表明, 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的解吸迟滞现象存在差异 (表 3), 解吸迟滞系数大小顺序依次为湖南娄底土>海南海口土>河北张家口土。氯虫苯甲酰胺在土壤中的强持留性和解吸过程的滞后效应

表 3 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的解吸参数

土壤	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$K_{OM}$	$K_{OC}$	H
湖南娄底	22.0000	0.7867	0.9252	1009.17	1732.28	1.20
海南海口	6.1816	0.9599	0.9818	802.81	1373.69	1.02

以及较弱的移动性都预示其在环境中长期滞留，造成局部土壤微域环境中氯虫苯甲酰胺浓度显著升高，对人体健康和环境安全存在潜在的威胁。

#### (四) 不同温度对氯虫苯甲酰胺在土壤中的吸附影响

为了阐明氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤上的吸附机制，本研究分别分析了不同温度下(288K、298K 和 308K) 氯虫苯甲酰胺的吸附情况 (图 3)。由表 4 可知，3 种土壤对氯虫苯甲酰胺的吸附自由能变化值均为负值，表示土壤对氯虫苯甲酰胺的吸附是自发的过程，不同温度下氯虫苯甲酰胺在土壤的 $\Delta G$ 大小顺序为： $\Delta G_{308K} < \Delta G_{298K} < \Delta G_{288K}$ ，说明高温更有利于土壤对氯虫苯甲酰胺的吸附，吸附自由能 ( $\Delta G$ ) 变化值均小于 40kJ/mol 时，说明氯虫苯甲酰胺在土壤中的吸附以物理吸附为主。根据传统的吸附理论，土壤颗粒的表面存在许多吸附位点，氯虫苯甲酰胺通过范德华力、疏水键力、氢键力、离子交换和离子键力、电子迁移作用力及化学作用力等分子间作用力，与吸附位点相互作用，从而附着在土壤表面。氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的有机碳标化的分配常数  $K_{oc}$  为 315.47~439.04，平均值为 371.82，参考单正军等<sup>[24]</sup>的结果，即利用  $K_{oc}$  值对氯虫苯甲酰胺的移动性进行分类，氯虫苯甲酰胺在这 3 种土壤中属于“中等移动性”，因此其对地下水体造成的污染较小。

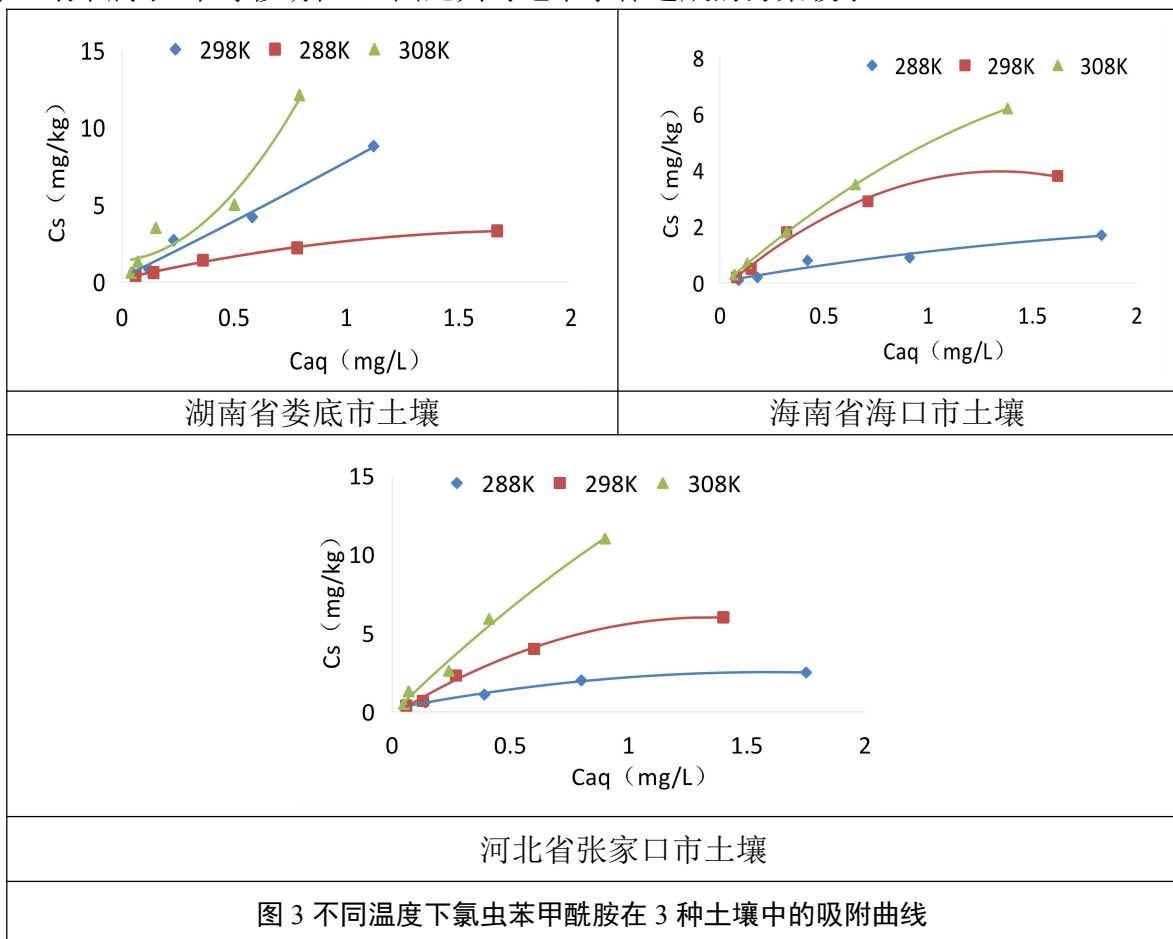


表 4 氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的热力学参数

土壤	$K_F$			$\Delta G$ (kJ/mol)		
	288K	298K	308K	288K	298K	308K



湖南娄底	2.5457	7.8686	13.1250	-11.40	-14.59	-16.39
海南海口	1.1020	3.3806	5.0548	-11.89	-15.08	-16.61
河北张家口	1.9670	5.4576	12.7204	-11.33	-14.26	-16.90

### 三、结论

本实验研究了氯虫苯甲酰胺在湖南娄底、海南海口、河北张家口 3 种土壤中的吸附-解吸行为，探讨了不同温度对氯虫苯甲酰胺的吸附行为影响，研究表明氯虫苯甲酰胺在湖南娄底、海南海口、河北张家口 3 种土壤中的吸附过程均符合 Freundlich 模型，表现出良好的线性关系，属于物理吸附过程，其吸附强弱顺序为：湖南娄底土 > 河北张家口土 > 海南海口土。随着温度的升高，3 种土壤的吸附能力显著增强。氯虫苯甲酰胺在 3 种土壤中的解吸存在迟滞现象，且迟滞系数存在差异，这主要与土壤理化性质有关。氯虫苯甲酰胺在土壤中的强持留性和解吸过程的滞后效应以及较弱的移动性，预示其可能存在潜在的环境风险。

## 参考文献

- [1] 刘维屏.农药环境化学.北京:化学工业出版社,2005:103-118.
- [2] 王廷廷,余向阳,刘贤进等.氯虫苯甲酰胺在5种土壤中的吸附和解吸特性.江苏农业学报,2012,28(1):204-209.
- [3] Jose F, Isabel G, Juana C, et al. Photometabolic pathways of chlorantraniliprole in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of Zn and Ti. Chemical Engineering Journal,2015, 264:720-727.
- [4] 王广成,吴春先,高立明等.氯虫苯甲酰胺悬浮剂的高效液相色谱分析.农药,2009,48(4):267-269.
- [5] Lahm G P, Stevenson T M, Selby T P, Freudenberger J H, Cordova D, Flexner L, Bellin C A, Dubas C M, Smith BK, Hughes KA, Hollingshaus J G, Clark CE, Benner EA (2007) Bioorg Med Chem Lett 17:6274-6279.
- [6] Cordova D, Benner EA, Sacher MD, Rauh JJ, Sopa JS, Lahm GP, Selby TP, Stevenson TM, Flexner L, Gutteridge S, Rhoades DF, Wu L, Smith RM, Tao Y (2006) Pestic Biochem Phys 84:196-214.
- [7] 张一宾.鱼尼丁受体及其为靶标的杀虫剂的作用机理.世界农药,2007,29(4):1-6.
- [8] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB 2763-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [11] 步海燕,欧晓明,马俊凯,蔡德玲.高效液相色谱法测定水体中的氯虫酰胺残留量.光谱实验室,2008,25(6):1230-1234
- [12] 王广成,吴春先,高立明,陈丙坤.氯虫苯甲酰胺悬浮剂的高效液相色谱分析.农药,2009,48(4):267-269.
- [13] 允晓冬,孙霞,沈礼,韩志芳.氯虫苯甲酰胺的高效液相色谱分析方法研究.浙江化工,2010,41(4):31-32,15.
- [14] 钱鸣蓉,章虎,吴俐勤,刘飞,王祥云,何红梅,陈志民.高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中氯虫苯甲酰胺和氟虫双酰胺残留.分析化学,2010,38(5):702-706.
- [15] 姜干明,顾菁,肖保国,陈松林.氯虫苯甲酰胺悬浮剂防治水稻纵卷叶螺药效试验.湖北植保,2010,2:44-45.
- [16] 张发成,盛仙俏,陈桂华,郑能文,贾华湊,廖璇刚.氯虫苯甲酰胺对水稻一代二化螺防效及对稻田咖啡珠的影响.中国稻米,2009,(5):58-59.
- [17] 陈焕瑜,张德雍,黄华,李振宇,胡珍姨,冯夏.氯虫苯甲酰胺对广东小菜蛾杀虫活性和田间药效评价.广东农业科学,2010,(2):96-98.
- [18] 杨柳,张彦博,胡美英,耿鹏.氯虫.噻虫嗪对稻纵卷叶螺的毒力及田间试验.江苏农业科学,2010,(5):158-160.
- [19] 许小龙,徐德进,徐广春等.氯虫苯甲酰胺对斜纹夜蛾的亚致死效应.江苏农业科学,2010,(1):139-140.
- [20] 王艳军,张大永,吴晓明.氯虫苯甲酰胺的合成.农药,2010,49(3):170-173.
- [21] 彭永武,柴宝山,王军锋,李慧超,张弘,刘长令.含邻氨基苯甲酸结构的苜蓿醌脲类化合物的合成及杀虫活性.农药.2009,48(5):326-328,340
- [22] 陈小军,费春,樊丽萍,杨益众.氯虫苯甲酰胺在大豆植株中的内吸传导特性.中国农业科学,2011,44(11):2276-2283.
- [23] Chiou C T. In reactions and movement of organic chemicals in soils[C]. Soil science society

of america, Madison: WI, 1989.

[24] 单正军,朱忠林,华晓梅等.除草剂索拉对地下水影响研究.环境科学学报,1994, 14(1):72-78

## 致 谢

本论文是在导师徐志英老师的悉心指导下完成的,同时还要感谢扬大的任莉师姐在忙碌的学习生活中抽出宝贵的时间带领我一起完成实验,通过此次实验,我不仅把知识融会贯通,而且还丰富了大脑同时在查找资料的过程中也了解了许多课外知识,开拓了视野,使自己在专业知识方面和动手能力方面有了质的飞跃。同时还要感谢这三年来每一位授课的教师,你们一直循循善诱,不断启发和鼓励着我们,教会了我们书卷上不曾涉猎到的知识。虽然在实验过程中也经历了不少的艰辛,但同样收获巨大,在整个实验中我懂得了许多东西,也培养了我独立工作的能力,树立了对自己工作能力的信心,相信对今后的学习、工作和生活有非常重要的影响,而且大大提高了动手能力,使我充分体会到了在创造过程中探索和成功时的喜悦。所以我非常感谢导师徐志英老师能够给我这次难得的机会,能够让我能和扬大的师姐一起完成这个实验,让我学到颇多的课外知识,使我终身受益。

三年的时光如白驹过隙,从最初懵懵懂懂的踏入学校,到这一眨眼间的毕业,从最初的一人到如今的有你们所以我也非常感谢这三年来在身旁陪伴的小伙伴们,点点滴滴历历在目,像一幅幅画卷在眼前浮现,因为你们我的三年才更加丰富,因为你们我的三年才能健康的成长,也因为你们,我的三年即将成为数十年后最宝贵的回忆。愿同窗的友谊长存。

最后对老师、朋友和同学们再次致以我最高的敬意。