

# 咪鲜胺及其三种主要代谢物在六种水稻土中的吸附\*

龚道新<sup>1</sup> 汪传刚<sup>1</sup> 邹雅竹<sup>1</sup> 杨仁斌<sup>1</sup> 郭正元<sup>1</sup> 樊德方<sup>2</sup>

(1 湖南农业大学农业环境保护研究所,长沙 410128)

(2 浙江大学农药环境毒理研究所,杭州 310029)

**摘 要** 用批量平衡法研究了咪鲜胺及其三种主要代谢物 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在六种水稻土中的吸附。结果表明:水稻土以物理吸附作用来吸附咪鲜胺及其代谢物,吸附平衡时间为 7~14 h,吸附过程可用 Freundlich 吸附等温式描述。水稻土对咪鲜胺吸附能力均比其代谢物要强,三种代谢物之间的吸附量差异性不是很大。咪鲜胺在水稻土中的吸附与土壤有机质含量、阳离子交换量和粘粒含量成正相关,而 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在水稻土中的吸附主要受土壤 pH 值的控制。这说明咪鲜胺在降解代谢后改变了它在土壤中的吸附行为与吸附机理,对此应予以足够的关注。

**关键词** 咪鲜胺;代谢物;吸附;水稻土

**中图分类号** S482.2<sup>+</sup>8

**文献标识码** A

农药在土壤中的吸附是其重要环境化学行为之一,通过对农药在土壤中吸附的研究,可以了解其在土壤环境中的存在状况、迁移转化规律以及向大气挥发的趋势,以此作为农药能否造成对环境和地下水污染的一个重要依据<sup>[1~3]</sup>。

咪鲜胺(Prochloraz)是一种新型杀菌剂,主要用作水稻种子处理剂或用来防治水稻胡麻斑病等病害,其用量已居杀菌剂之前茅<sup>[4,5]</sup>,在环境和生物体中的主要代谢产物有 BTS44595(N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]脲)、BTS44596(N-甲氧基-N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]脲)和 BTS45186(2,4,6-三氯苯酚)<sup>[6,7]</sup>。在使用过程中 Prochloraz 将通过多种途径进入稻田生态系统,在稻田水土环境中持留并造成污染,甚至产生很大危害。所以,研究 Prochloraz 及其主要代谢物在水稻土中的吸附状况和吸附机理很有必要,对阐明 Prochloraz 的环境行为和生态环境效应具有一定的价值。目前许多学者研究了农药在土壤中的吸附,以探讨农药的吸附机理及土壤性质对农药吸附的影响,但是大多数的研究仅限于农药母体,对农药的降解代谢产物的研究则相对较少<sup>[8]</sup>。本工作比较系统地研究了 Prochloraz 及其三种主要代谢物(初级代谢物 BTS44595、BTS44596 和次级

代谢物 BTS45186)在湖南省六种较典型的水稻土中的吸附行为,并在此基础上对其吸附机理进行了探讨,为阐述 Prochloraz 施用后的环境归趋提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤样品分别取自湖南省代表性的水稻田,取样深度为 0~20 cm,土壤样品采回后,去除植物根系、砂石等非土壤部分,自然风干后采用四分法缩分土壤样品,磨细过 20 目筛,备用。供试土壤的基本理化性质如表 1 所示。

### 1.2 药品与试剂

咪鲜胺母体(用 Prochloraz 表示,纯度 99.0%)、BTS44595(纯度为 99.3%)、BTS44596(纯度为 98.0%)、BTS45186(纯度为 99.6%),均由德国艾格福公司(AgrEvo)提供,称取一定量的供试药剂,用色谱甲醇配制成 1 000 mg L<sup>-1</sup>溶液,再采用梯度稀释法配制成所需浓度溶液。

甲醇(HPLC 级)、丙酮、石油醚(60~90)、CaCl<sub>2</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCl、无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等试剂及药品均为分析纯。

\* 农业部与德国艾格福公司协作项目(NYBNYCL 20000158)

作者简介:龚道新(1964~),男,博士,教授,主要从事农药生态毒理及有机污染物的分析检测与控制技术的研究,发表论文 40 余篇。  
E-mail:gdx4910@163.com

收稿日期:2005-10-31;收到修改稿日期:2006-03-06

### 1.3 仪器和设备

HP1100 型液相色谱仪(带紫外光检测器和色谱化学工作站),色谱柱为 250 mm ×4.0 mm 的 ODS

HyperSid (不锈钢柱),25 μl 微量进样器,50 ml 离心管,150 ml 分液漏斗,水浴恒温振荡仪,高速离心机,K-D 浓缩仪或旋转蒸发器等。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the soils tested

土壤类型 Soil type	采样地点 Sampling spot	有机质 Organic matter content (g kg <sup>-1</sup> )	pH	阳离子交换量 Cation exchange capacity (cmol kg <sup>-1</sup> )	土壤颗粒分布 Distribution of soil particle (%)		
					粘粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand
铁渗潜育水耕人为土	安乡县 Anxiang County	14.5	5.5	9.1	21.8	38.4	39.8
铁聚潜育水耕人为土	湖南农业大学稻田 Hunan Agricultural University paddy	22.6	6.0	10.6	24.5	48.2	27.3
底潜铁聚水耕人为土	湖南农业大学稻田 Hunan Agricultural University paddy	27.1	4.8	7.3	29.7	38.8	31.5
普通筒育水耕人为土( )	长沙县 Changsha County	37.9	6.3	9.3	26.5	45.9	27.6
底潜筒育水耕人为土	湘阴县 Xiangyin County	40.0	5.5	17.26	28.4	36.0	35.6
普通筒育水耕人为土( )	醴陵市 Liling City	45.9	7.0	19.37	30.6	33.6	35.8

Fe-leachic Gleyi-stagnic Anthrosols; Fe-accumulic Gleyi-stagnic Anthrosols; Endogleyic Fe-accumulic-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is granite; Endogleyic Hapli-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is purple sandy shale

### 1.4 高效液相色谱(HPLC)条件

进样量为 20 μl;柱温为 30 °C;Prochloraz 采用甲醇-水=9:1(v/v,用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>调节 pH 至 3.0)作流动相,BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 采用甲醇-水=7:3(v/v,用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>调节 pH 至 3.0)作流动相,流量 0.8 ml min<sup>-1</sup>;检测波长为 210 nm。此时 Prochloraz、BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 的保留时间(Rt)为 5.384、12.365、10.678 和 8.074 min。

### 1.5 试验方法

**1.5.1 吸附平衡实验** 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<sup>-1</sup> Prochloraz、BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 水溶液的离心管中,再向每支离心管中加入 5.0 ml 0.05 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>水溶液,盖好瓶塞,摇匀,置于(25 ± 1.0) °C 的水浴恒温振荡仪上振荡,分别于 1、3、5、7、10、14、18、24 h 时取下离心管,在高速离心机中离心 15 min (4 000 r min<sup>-1</sup>)。准确移取 10.0 ml 上清液,分析测定上清液中 Prochloraz、BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 的含量<sup>(1)</sup>,水稻土的吸附量通过差减法

得到。实验重复三次,同时做空白对照。

**1.5.2 等温吸附实验** 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,然后加入 20.0 ml 1.0、2.0、4.0、8.0、16.0、32.0 mg L<sup>-1</sup>的 Prochloraz、BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 水溶液和 5.0 ml 0.05 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>蒸馏水溶液,盖好瓶塞,摇匀,置于(25 ± 1.0) °C 的水浴恒温振荡仪上振荡 24 h 后,在高速离心机中离心 15 min (4 000 r min<sup>-1</sup>),然后取上清液 10.0 ml 分析其中 Prochloraz、BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 的含量,水稻土的吸附量通过差减法得到。实验重复 3 次,同时做空白对照。

## 2 结果与分析

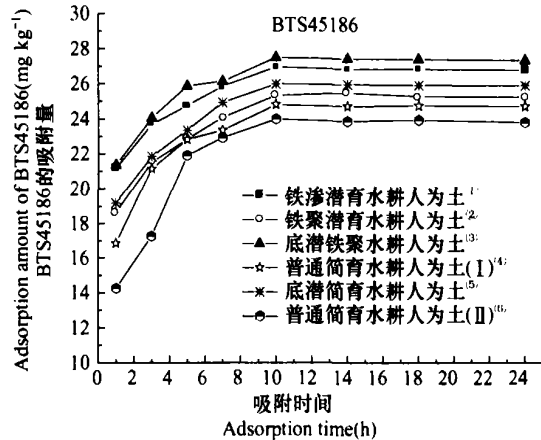
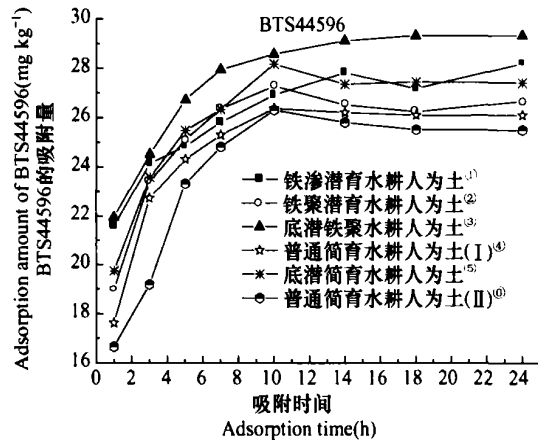
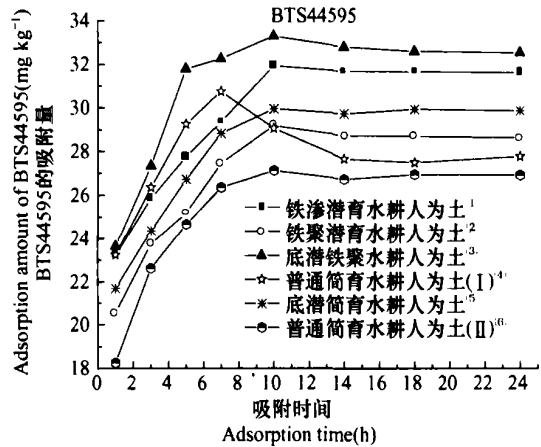
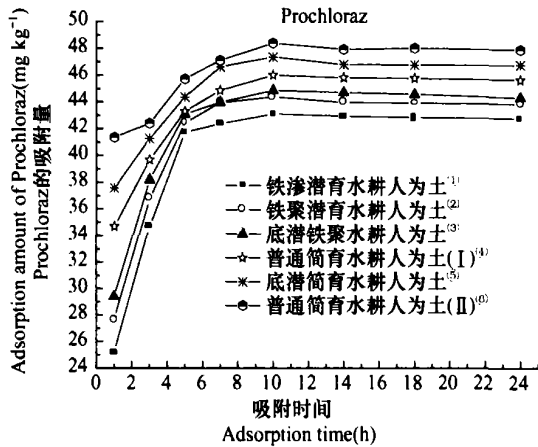
### 2.1 Prochloraz 及其三种主要代谢物在六种水稻土中的吸附

实验结果见图 1。Prochloraz 及其三种主要代谢物在水稻土中的吸附平衡时间为 7~14 h;与代谢物

(1) 龚道新. 咪鲜胺及其主要代谢物在水稻田中的行为与效应研究. 浙江大学博士学位论文, 2004. 26~27

相比, Prochloraz 较易达到吸附平衡且吸附量也较大;三种代谢物的吸附平衡时间相近,吸附量的大小顺序为 BTS44595 > BTS44596 > BTS45186。造成

Prochloraz 与代谢物之间吸附差异的可能原因是 Prochloraz 的代谢产物中极性基团增多<sup>[9]</sup>,增加了水溶性,使得土壤对它们的吸附能力下降。



Fe-leachic Geyi-stagnic Anthrosols; Fe-accumulic Geyi-stagnic Anthrosols; Endogleyic Fe-accumulic-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is granite; Endogleyic Hapli-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is purple sandy shale

图1 Prochloraz 及其三种主要代谢物在六种水稻土中吸附速率曲线

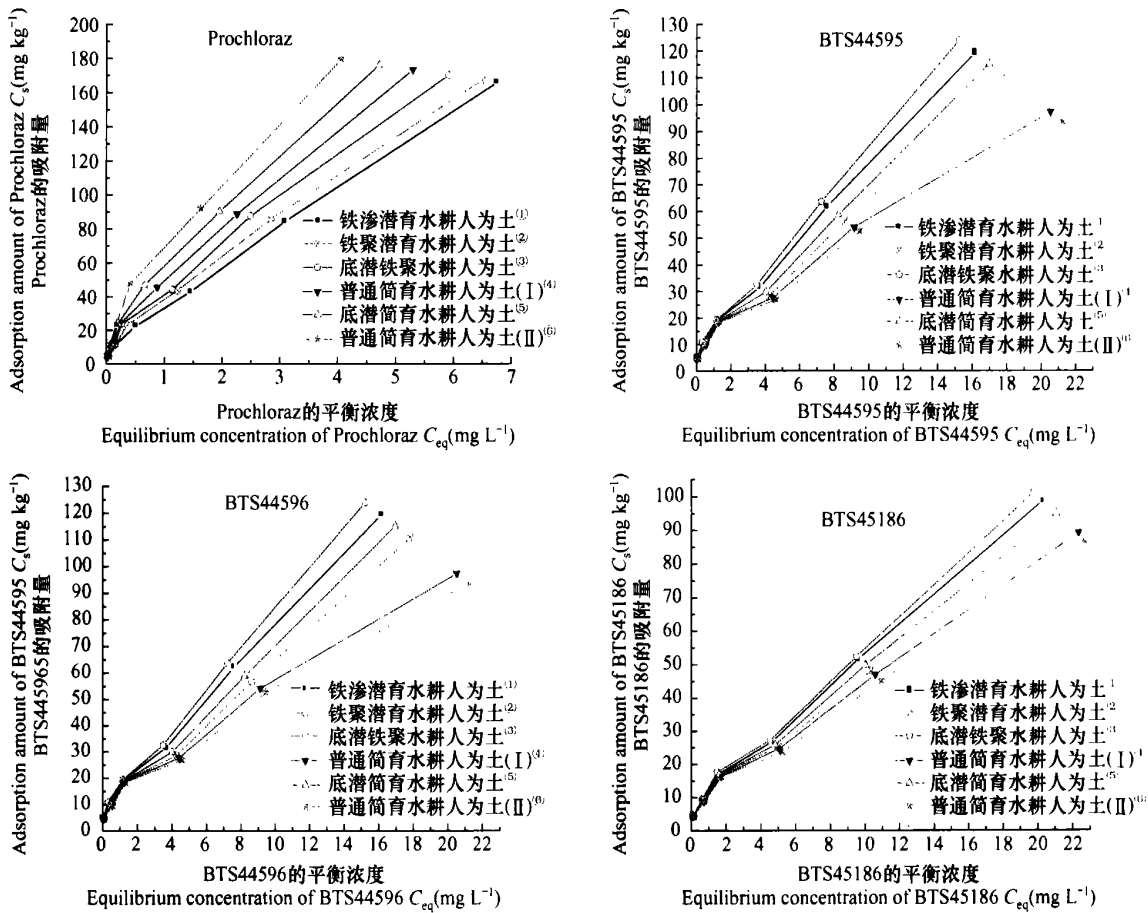
Fig. 1 Adsorption rate curves of Prochloraz and its major metabolites in six different types of paddy soil

图2给出了 Prochloraz 及其三种主要代谢物 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在六种供试水稻土中的等温吸附曲线。由吸附等温线可以看出,六种水稻土对 Prochloraz 吸附的变化趋势相似,吸附量随着 Prochloraz 在平衡溶液中的浓度增加而增加,且平衡浓度低时,吸附量变化得较快;高浓度时,变化减缓。三种主要代谢物也有类似的趋势,只是表现得稍复杂一点,随着平衡浓度的增大,吸附量的变化呈现先快后慢而后又增大的情形。同一种水稻土对 Prochloraz 的吸附量与对三种主要代谢物的吸附量差异十分明显,溶液平衡浓度较低时,Prochloraz 被水稻土吸附的量远远超过三种主要代谢物。同一种水稻土对三种主要代谢物的吸附量相差不大。

探讨污染物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<sup>[10~13]</sup>。描述平衡吸附最常用的公式有 Freundlich 吸附等温式、Langmuir 吸附等温式和 BET 吸附等温式<sup>[14]</sup>。

Freundlich 吸附等温式表达式为:  $C_s = K_f \times C_{eq}^{1/n}$ , 式中  $C_s$  为污染物在固相中的吸附量,  $C_{eq}$  为污染物在溶液中平衡时的浓度,  $K_f$  为吸附常数,  $1/n$  表示吸附的非线性程度。

一般情况下,  $1/n > 1$ , 即在通常情况下  $C_s$  与  $C_{eq}$  之间呈非线性关系。只有当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。



Fe-leachic Geyi-stagnic Anthrosols; Fe-accumulic Geyi-stagnic Anthrosols; Endogleyic Fe-accumulic-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is granite; Endogleyic Hapli-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is purple sandy shale

图2 Prochloraz 及其三种主要代谢物在六种水稻土中的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of Prochloraz and its major metabolites in six different types of paddy soil

Langmuir 吸附等温式表达式为:  $C_{eq}/C_s = 1/(K \cdot B) + C_{eq}/B$ , 式中 B 为最大吸附量, K 为系数。

BET 吸附等温式表达式为:  $C_{eq}/[C_s(C_0 - C_{eq})] = 1/(X_m \cdot C_n) + (C_n - 1)C_{eq}/(X_m \cdot C_0 \cdot C_n)$ , 式中  $X_m$  为单分子层最大容量,  $C_n$  为系数,  $C_0$  为吸附质的起始浓度。

按上述三个吸附等温式进行计算, 分别得到了 Prochloraz 及其三种主要代谢物的吸附常数和关系系数, 结果见表 2。

从表中的结果来看, Freundlich 吸附等温式的相关系数绝大部分在 0.97 以上 (只有一个值为 0.846), 达到极显著水平; Langmuir 吸附等温式的相关系数虽然也较高, 但相关性仍较 Freundlich 吸附等温式低; BET 吸附等温式的相关性很差。因此土壤对 Prochloraz 及其代谢物的吸附用 Freundlich 吸附等温式描述最为适合。

Freundlich 吸附等温式中的参数  $K_f$  和  $1/n$  可作

为土壤对被吸附物质作用力强度, 它们的值越大, 表示吸附能力越强<sup>[13]</sup>。Prochloraz 在六种水稻土中的  $K_f$  值在 51.05 ~ 102.31 之间,  $1/n$  值在 0.649 6 ~ 0.706 3 之间, 而 Prochloraz 三种主要代谢物的  $K_f$  值在 21.64 ~ 39.50 之间,  $1/n$  值在 0.498 7 ~ 0.572 7 之间, 这表明土壤对 Prochloraz 的吸附能力大于 Prochloraz 的代谢物。此外, Prochloraz 的  $K_f$  值变幅也较大, 变化率达 210%, 其代谢物的  $K_f$  值变化率在 117% ~ 147% 之间, 这说明不同类型的水稻土对 Prochloraz 及其三种代谢物吸附能力的差异较大。

将表 1 中的土壤基本理化性质与表 2 中  $K_f$  进行单因子回归分析, 以探讨土壤理化性质对 Prochloraz 及其三种主要代谢物吸附的影响, 结果见表 3。Prochloraz 在六种水稻土中的吸附常数  $K_f$  与土壤有机质含量、阳离子交换量及粘粒的含量呈正相关, 其中  $K_f$  与土壤有机质含量之间的相关性最好, 相关系

数为 0.963,达到极显著水平( $p < 0.01$ ),其次为阳离子交换量,再次为粘粒含量,后二者与  $K_f$  之间的相关性达显著水平( $p < 0.05$ )。而  $K_f$  与土壤 pH 值、粉粒含量和砂粒含量之间相关性较差。可见,Prochloraz

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三个因素的影响,且作用的大小顺序为:土壤有机质含量 > 土壤阳离子交换量 > 土壤粘粒含量。

表 2 不同吸附等温式计算出来的 Prochloraz 及其三种主要代谢物在六种水稻土中的吸附参数和相关系数

Table 2 Adsorption parameters and correlation coefficients of Prochloraz and its major metabolites in six different types of paddy soil calculated with different adsorption isotherm equations

供试药剂 Tested chemical	土壤类型 Soil type	Freundlich 吸附等温式 Freundlich isotherm formula			Langmuir 吸附等温式 Langmuir isotherm formula			BET 吸附等温式 BET isotherm formula		
		$K_f$	1/n	r	1/(KB)	1/B	r	1/( $X_m C_n$ )	( $C_n - 1$ )/ ( $X_m C_n C_0$ )	r
Prochloraz	铁渗潜育水耕人为土	51.05	0.706 3	0.997 **	0.018 4	0.004 0	0.831 *	0.007 0	- 0.001 0	- 0.759 *
	铁聚潜育水耕人为土	58.69	0.681 6	0.998 **	0.014 9	0.004 3	0.879 **	0.005 4	- 0.000 8	- 0.746
	底潜铁聚水耕人为土	66.53	0.665 0	0.994 **	0.012 6	0.004 3	0.871 *	0.004 4	- 0.000 7	- 0.724
	普通筒育水耕人为土( )	75.01	0.659 1	0.996 **	0.010 4	0.004 4	0.898 **	0.003 6	- 0.000 6	- 0.719
	底潜筒育水耕人为土	87.10	0.650 6	0.999 **	0.008	0.004 5	0.924 **	0.002 7	- 0.000 5	- 0.697
	普通筒育水耕人为土( )	102.31	0.649 6	0.998 **	0.006 2	0.004 5	0.943 **	0.002 1	- 0.000 4	- 0.653
BTS44595	铁渗潜育水耕人为土	35.49	0.518 5	0.979 **	0.047 5	0.006 8	0.806 *	0.015 3	- 0.000 6	- 0.635
	铁聚潜育水耕人为土	29.34	0.537 1	0.979 **	0.059 7	0.007 3	0.788 *	0.021 3	- 0.000 7	- 0.648
	底潜铁聚水耕人为土	39.50	0.498 7	0.976 **	0.043 2	0.006 6	0.794 *	0.013 1	- 0.000 5	- 0.548
	普通筒育水耕人为土( )	27.94	0.520 8	0.985 **	0.062 3	0.008 5	0.863 *	0.022 9	- 0.000 5	- 0.565
	底潜筒育水耕人为土	31.18	0.537 1	0.980 **	0.054 7	0.007 0	0.790 *	0.018 9	- 0.000 7	- 0.681
	普通筒育水耕人为土( )	26.77	0.519 9	0.846 *	0.065 9	0.008 8	0.865 *	0.024 7	- 0.000 5	- 0.551
BTS44596	铁渗潜育水耕人为土	28.66	0.516 2	0.981 **	0.060 2	0.007 8	0.817 *	0.021	- 0.000 6	- 0.578
	铁聚潜育水耕人为土	24.43	0.534 4	0.985 **	0.070 3	0.008 5	0.838 *	0.027	- 0.000 7	- 0.646
	底潜铁聚水耕人为土	30.51	0.519 6	0.982 **	0.054 6	0.007 5	0.813 *	0.018 3	- 0.000 5	- 0.607
	普通筒育水耕人为土( )	22.92	0.537 6	0.985 **	0.075 8	0.008 8	0.849 *	0.030 2	- 0.000 8	- 0.669
	底潜筒育水耕人为土	26.67	0.521 6	0.981 **	0.065 4	0.008 1	0.824 *	0.023 9	- 0.000 6	- 0.592
	普通筒育水耕人为土( )	21.64	0.542 1	0.986 **	0.080 7	0.009	0.854 *	0.033 3	- 0.000 8	- 0.686
BTS45186	铁渗潜育水耕人为土	27.84	0.572 7	0.986 **	0.077 2	0.007 8	0.819 *	0.031 6	- 0.001 1	- 0.832 *
	铁聚潜育水耕人为土	26.60	0.559 7	0.985 **	0.085 1	0.008 5	0.820 *	0.035 7	- 0.001 0	- 0.780 *
	底潜铁聚水耕人为土	29.11	0.570 6	0.986 **	0.072 8	0.007 7	0.817 *	0.029 2	- 0.001 0	- 0.818 *
	普通筒育水耕人为土( )	25.53	0.558 6	0.986 **	0.089 7	0.008 8	0.831 *	0.038 5	- 0.001 1	- 0.768 *
	底潜筒育水耕人为土	27.31	0.563 1	0.986 **	0.081 2	0.008 2	0.822 *	0.033 6	- 0.001 0	- 0.797 *
	普通筒育水耕人为土( )	24.85	0.554 5	0.985 **	0.094 1	0.009 2	0.824 *	0.041 0	- 0.001 1	- 0.748

Fe-leachic Geyi-stagnic Anthrosols; Fe-accumulic Geyi-stagnic Anthrosols; Endogleyic Fe-accumulic-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is granite; Endogleyic Hapli-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is purple sandy shale \* \* 表示相关性达 5% 极显著水平, \*\* 表示相关性达 1% 极显著水平 \* and \*\* means the correlation coefficient reaches an extremely significant level of 5% and a very significant level of 1%, respectively

Prochloraz 的三种主要代谢物 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在六种水稻土中的吸附系数  $K_f$  与土壤 pH 值呈极显著负相关,  $K_f$  与土壤有机质含量和阳离子交换量之间虽也存在着一定的负相关,但相关性不大,  $K_f$  与粘粒、粉粒及砂粒基本上不存在相关性。土壤 pH 值的作用可能在于土壤 pH

值越大时,土壤溶液中的  $OH^-$  浓度越高,此时有利于 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 分子中的 -NH - CHO 或 -NH<sub>2</sub> 发生去质子化作用,而使它们的整个分子带负电荷,不易被带负电荷的土壤胶体所吸附;同时,在土壤 pH 值呈碱性时,土壤胶体上带有羟基的活性表面或土壤中的腐殖质等有机分子中的

某些活性官能团如 -NH<sub>2</sub>、-OH、-COOH 等亦可发生去质子化作用形成带负电荷的活性基团,不利于对 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 的吸附;此外,

环境介质中的 pH 越大, BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在水溶液中的溶解度也越大,使它们不易被土壤吸附。

表 3 Prochloraz 及其三种主要代谢物的吸附系数  $K_f$  与土壤性质间的相关性

Table 3 Correlation between adsorption coefficient  $K_f$  of Prochloraz and its major metabolites and soil properties

土壤性质 Soil properties	相关方程(相关系数) Correlative equation (Correlative coefficient)			
	Prochloraz	BTS44595	BTS44596	BTS45186
有机质 Organic matter (g kg <sup>-1</sup> )	$K_f = 1.5314x + 25.464$ (0.963 **)	$K_f = -0.2503x + 39.547$ (-0.610)	$K_f = -0.1809x + 31.474$ (-0.629)	$K_f = -0.0817x + 29.434$ (-0.625)
pH	$K_f = 14.509x - 11.431$ (0.584)	$K_f = -5.8904x + 66.162$ (-0.917 **)	$K_f = -4.3331x + 51.156$ (-0.963 **)	$K_f = -2.008x + 38.618$ (-0.982 **)
阳离子交换量 CEC	$K_f = 3.2766x + 33.62$ (0.854 *)	$K_f = -0.6027x + 39.029$ (-0.608)	$K_f = -0.3854x + 30.491$ (-0.555)	$K_f = -0.1798x + 29.057$ (-0.570)
粘粒 Clay fraction (%)	$K_f = 4.6112x - 50.67$ (0.814 *)	$K_f = -0.1677x + 36.216$ (-0.114)	$K_f = -0.1983x + 31.143$ (-0.193)	$K_f = -0.0767x + 28.937$ (-0.165)
粉粒 Silt fraction (%)	$K_f = -1.8844x + 149.11$ (-0.567)	$K_f = -0.1432x + 37.453$ (-0.167)	$K_f = -0.094x + 29.58$ (-0.156)	$K_f = -0.02x + 27.673$ (-0.074)
砂粒 Sand fraction (%)	$K_f = 0.5198x + 56.674$ (0.150)	$K_f = 0.0099x + 31.385$ (0.010)	$K_f = 0.0503x + 24.183$ (0.081)	$K_f = -0.0095x + 27.177$ (-0.033)

$x$  相应的指代有机质含量、pH 值、阳离子交换量、粘粒含量、粉粒含量和砂粒含量。“\*”表示相关性达 5% 显著水平,“\*\*”表示相关性达 1% 极显著水平  $x$  stands for OM content (%), pH, CEC, Clay, Silt and Sand, in corresponding lines. \* and \*\* means correlation coefficient reaches an extremely significant level of 5% and a very significant level of 1%, respectively

## 2.2 Prochloraz 及其三种主要代谢物在六种水稻土中的吸附机制

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,其值(由  $K_f$  值和土壤有机质含量计算得到,即  $K_{OM} = 1000 K_f / OM$ )基本上不随土壤的性质发生改变,因此可用  $K_{OM}$  表征有机污染物在水-土环境中的迁移趋势<sup>[15]</sup>。吸附反应自由能变化( $G$ )可以推测有机污染物在土壤中的吸附机制,它与  $K_{OM}$  的关系式为  $G = -RT \ln K_{OM}$ <sup>[16]</sup>。表 4 列出了 Prochloraz 及其三种主要代谢物 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在六种水稻土中的  $K_{OM}$  值和  $G$  值。

由表 4 可知,Prochloraz 在六种水稻土中的  $K_{OM}$  在 1979 ~ 3521 之间,平均为 2493,三种主要代谢物在不同土壤中的  $K_{OM}$  均小于对应的 Prochloraz,它们的平均值分别为 1217、987.8 和 1011,按 McCall 的分类方法<sup>[17]</sup>,这四种物质在六种水稻土中的吸附性能较强,属于难移动的一类化合物,而且 Prochloraz 比它的三种主要代谢物更难移动。Prochloraz 及其三种主要代谢物 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在六种水稻土中的吸附自由能的平均变化量分别为 19.33、17.30、16.79 和 16.91 kJ mol<sup>-1</sup>,都远远小于 40 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[18]</sup>,表明它们在供试六种水稻土中的吸附属于物理吸附。

表 4 Prochloraz 及其三种主要代谢物在六种水稻土中的有机质吸附常数和吸附反应自由能变化

Table 4 Adsorption constant of organic matter and free energy change of absorbing reaction in six different types of paddy soil

土壤类型 Soil type	Prochloraz		BTS44595		BTS44596		BTS45186	
	$K_{OM}$	$G(\text{kJmol}^{-1})$	$K_{OM}$	$G(\text{kJmol}^{-1})$	$K_{OM}$	$G(\text{kJmol}^{-1})$	$K_{OM}$	$G(\text{kJmol}^{-1})$
铁渗潜育水耕人为土	3521	20.23	2448	19.33	1977	18.80	1920	18.73
铁聚潜育水耕人为土	2597	19.48	1298	17.76	1081	17.31	1177	17.52
底潜铁聚水耕人为土	2455	19.34	1458	18.05	1126	17.41	1074	17.29
普通筒育水耕人为土( )	1979	18.81	737	16.36	605	15.87	674	16.14
底潜筒育水耕人为土	2177	19.04	780	16.50	667	16.11	683	16.17
普通筒育水耕人为土( )	2229	19.10	583	15.78	471	15.25	541	15.59

Fe-leachic Gleyi-stagnic Anthrosols; Fe-accumulic Gleyi-stagnic Anthrosols; Endogleyic Fe-accumulic-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is granite; Endogleyic Hapli-stagnic Anthrosols; Typic Hapli-stagnic Anthrosols, parent material is purple sandy shale

### 3 结论

1) 在一定的溶液浓度范围内, Prochloraz、BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 在六种水稻土中的吸附量随溶液浓度的增大而增大,且 Prochloraz 达到吸附平衡比它的三种主要代谢物要快。

2) 水稻土对 Prochloraz 及其三种主要代谢物的吸附可以用 Freundlich 吸附等温式描述,土壤对 Prochloraz 的吸附能力较三种代谢物的强。

3) 水稻土对 Prochloraz 的吸附受到土壤有机质含量、阳离子交换量和粘粒含量等因素的显著影响,而土壤对 BTS44595、BTS44596 和 BTS45186 的吸附能力主要受土壤 pH 值的影响比较大。

4) 水稻土主要是通过物理吸附作用来吸附 Prochloraz 及其三种主要代谢物,而且吸附性能较强。

5) 咪鲜胺的降解代谢可以改变其在土壤中的吸附行为与吸附机理,对此应予以足够的关注。

### 参考文献

- [1] 刘维屏,季瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素—吸附和脱附. 环境科学,1996,16(1):25~30. Liu W P, Ji J. One of the most important factors affecting the fate of pesticide in soil—water environmental: Sorption and desorption (In Chinese). Environmental Science, 1996, 16(1): 25~30
- [2] 郭荣波,陈吉平,张青,等. 五种不同类型土壤中有机化合物土壤吸附系数的预测. 色谱,2004,22(1):57~60. Guo R B, Chen J P, Zhang Q, et al. Prediction of soil adsorption coefficients of organic compounds in a wide range of soil types by soil column liquid chromatography (In Chinese). Chinese Journal of Chromatography, 2004, 22(1): 57~60
- [3] 樊邦棠. 环境化学. 杭州:浙江大学出版,1991. 503~521. Fan B T. Environmental Chemistry (In Chinese). Hangzhou: Zhejiang University Press, 1991. 503~521
- [4] 陈道茂. 杀菌剂扑霉灵(咪鲜胺). 农药译丛,1995,17(3):63~65. Cheng D M. The germicide: Prochloraz (In Chinese). Translated Collection of Pesticide, 1995, 17(3): 63~65
- [5] Harries R G. The development of Prochloraz (BTS40542): A broad spectrum fungicide for the control of cereal disease. Proc. Br. Crop Conf-Pests Dis., 1979, (35): 269~273
- [6] Cravedi J P, Boudry G, Baradat M, et al. Metabolic fate of 2,4-dichloroaniline, prochloraz and nonylphenol diethoxylate in rainbow trout: A comparative in vivo/in vitro approach. Aquatic Toxicology, 2001, 53(3/4): 159~172
- [7] Laignelet L, Riviere J L, Lhugnot J C. Metabolism of an imidazole fungicide (Prochloraz) in the rat after oral administration. Food and Chemical Toxicology, 1992, 30(7): 575~583
- [8] Heike R, Andreas H R, Robert K, et al. Sorption behavior of prochloraz in different soils. J. Agric. Food Chem., 1999, 47(3): 1242~1246
- [9] 龚道新,樊德方,杨仁斌,等. 咪鲜胺及其主要代谢物的紫外光谱吸收特性和对蝌蚪急性毒性的研究. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 749~753. Gong D X, Fan D F, Yang R B, et al. Characters and toxicity towards tadpole of ultraviolet spectrums of fungicide prochloraz and its major metabolites (In Chinese). Journal of Agror Enviro Sci. 2003, 22(6): 749~753
- [10] 丁言斌,宋卫华,王连生,等. 批量平衡法研究芳香族酮类化合物在东北黑土中的吸附. 环境化学, 2000, 19(4): 330~334. Ding Y B, Song W H, Wang L S, et al. The sorption study of substituted aromatic ketone in soil by batch equilibrium method (In Chinese). Environmental Chemistry, 2000, 19(4): 330~334
- [11] 周文军,杨瑞强,姜梅,等. 表面活性剂对 2,4-二氯苯酚在黄土中吸附行为的影响. 中国环境科学, 2002, 22(4): 316~319. Zhou W J, Yang R Q, Jiang M, et al. Effect of surfactant on sorption behavior of 2,4-dichlorophenol in loess soils (In Chinese). Environmental Science, 2002, 22(4): 316~319
- [12] 杨成武,安凤春,莫汉宏. 单甲脒在土壤中的吸附. 环境化学, 1995, 14(5): 431~435. Yang C W, An F C, Mo H H. Adsorption of  $n^1$ -(2,4-dimethylphenyl)- $n^1$ -methylformamidine in soil (In Chinese). Environmental Chemistry, 1995, 14(5): 431~435
- [13] 王晓娟,钱会,康锦辉. 渭河水中有机物在几种土壤中的吸附特性. 生态环境, 2005, 14(3): 361~364. Wang X J, Qian H, Kang J H. Soil absorption behavior of organic pollutants from Weihe river water (In Chinese). Ecology and Environment, 2005, 14(3): 361~364
- [14] 曹罡,莫汉宏,安凤春. 除草剂 2,4-D 在土壤中的吸附常数的测定. 环境化学, 2001, 20(4): 362~366. Cao G, Mo H H, An F C. Determination of adsorption constant of 2,4-D in soils (In Chinese). Environmental Chemistry, 2001, 20(4): 362~366
- [15] 王军,朱鲁生,林爱军,等. 二甲戊乐灵在土壤中的吸附及微生物降解. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 488~492. Wang J, Zhu L S, Lin A J, et al. Adsorption and microbial degradation of pendimethalin in soil (In Chinese). Journal of Agror Environment Science, 2003, 22(4): 488~492
- [16] 朱世文,程经华,史本章. 污水厂剩余污泥对染料吸附的试验. 中华纸业, 2003, 24(8): 35~37. Zhu S W, Cheng J H, Shi B Z. Absorption test of dye onto sludge particulates (In Chinese). China Pulp & Paper Industry, 2003, 24(8): 35~37
- [17] McCall P J, Laskowski D A, Swmann R L. Test protocols for environmental fate and movement of toxicants. Association of Official Analytical Chemists. ed. Proceedings of a Symposium, Washington, DC, 1980. 89~109
- [18] 杨炜春,刘维屏,马云,等. 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. 土壤学报, 2002, 39(5): 693~698. Yang W C, Liu W P, Ma Y, et al. Adsorption of herbicide prometryne and prometon on soils and correlation with their chromatographic thermodynamics (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(5): 693~698

## ADSORPTION OF PROCHLORAZ AND ITS MAJOR METABOLITES IN PADDY SOILS

Gong Daoxin<sup>1</sup> Wang Chuangang<sup>1</sup> Zou Yazhu<sup>1</sup> Yang Renbin<sup>1</sup> Guo Zhengyuan<sup>1</sup> Fan Defang<sup>2</sup>

(1 *Institute of Agror Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China*)

(2 *Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China*)

**Abstract** Adsorption of Prochloraz and its major metabolites, BTS44595, BTS44596 and BTS45186, in six types of paddy soil were studied with the batch equilibrium method. Results show that the paddy soils adsorbed Prochloraz and its metabolites by physical means, and the adsorption process could be represented with the Freundlich isotherm equation. Absorbing capacity of the paddy soils was higher for Prochloraz than for its metabolites, and there was no visible distinction in adsorption amount between the three metabolites. Adsorption of Prochloraz by the paddy soils were positively correlated with organic matter content, cation exchange capacity and clay content, while adsorptions of the three metabolites were restricted by pH values of the paddy soils, suggesting that metabolism of Prochloraz could change its adsorption behavior and mechanism in the paddy soils. Therefore, adequate attention should be paid to that when Prochloraz was applied to the paddy soil.

**Key words** Prochloraz; Metabolite; Adsorption; Paddy soil