

溴氰虫酰胺在土壤中的吸附特性

郭南, 吕珍珍, 周雨杭, 曹战文, 梁爽, 侯志广, 逯忠斌

引用本文:

郭南, 吕珍珍, 周雨杭, 曹战文, 梁爽, 侯志广, 逯忠斌. 溴氰虫酰胺在土壤中的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1750-1757.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0081>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

前期灌溉养殖废水和再生水对土壤吸附镉能力的影响

李宝贵, 刘源, 陶甄, 赵志娟, 樊涛, 李中阳

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1244-1255 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1519>

环丙沙星在盐碱土中吸附特性的研究

边炜涛, 马秀兰, 王富民, 张力媛, 任力洁, 王玉军, 高迪

农业环境科学学报. 2016, 35(10): 1953-1959 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0196>

Ca/CTS/FA复合材料对酸性大红的吸附研究

韩双艳, 李北罡

农业环境科学学报. 2016, 35(6): 1153-1159 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.06.018>

La和Fe改性木芙蓉和龙牙花树枝粉对畜禽废水中磷的吸附

曾溱瑶, 张世熔, 王新月, 冯灿, 王亚婷

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1828-1836 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0167>

不同盐碱化土壤对 NH_4^+ 吸附特性研究

徐祎璠, 孙方园, 郭亚馨, 马秀兰, 王玉军

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2345-2353 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0445>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郭南, 吕珍珍, 周雨杭, 等. 溴氰虫酰胺在土壤中的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1750–1757.

GUO N, LÜ Z Z, ZHOU Y H, et al. Adsorption characteristics of cyantraniliprole in various soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(8): 1750–1757.



开放科学 OSID

溴氰虫酰胺在土壤中的吸附特性

郭南, 吕珍珍, 周雨杭, 曹战文, 梁爽, 侯志广, 逯忠斌*

(吉林农业大学植物保护学院, 长春 130118)

摘要:为研究溴氰虫酰胺(CNAP)在土壤中的吸附特性,在5种不同类型的土壤上进行吸附动力学和吸附热力学试验,探究了土壤性质和溶液初始pH对吸附行为的影响。结果表明,CNAP的吸附动力学符合Elovich方程,0~12 h快速吸附,平衡吸附时间为48 h,1 mg·L⁻¹时的平衡吸附量为1.21~2.40 mg·kg⁻¹。不同土壤对CNAP的吸附等温线符合Freundlich方程,25 °C下Freundlich吸附常数范围为1.11~4.97,与有机质含量呈显著正相关($P<0.05$),与黏粉粒含量正相关。通过热力学试验发现,CNAP的吸附是吸热反应,吸附Gibbs自由能变为负值,升高温度有利于吸附发生,吸附焓变小于40 kJ·mol⁻¹,属于物理吸附。初始pH显著影响潮土、褐土、红壤土对CNAP的吸附量,吸附量随着pH的升高先增大后降低,最适吸附pH为4~5,黑土和水稻土不受初始pH的影响。CNAP在土壤中的吸附量与有机质含量呈显著正相关,计算模拟表明CNAP和黄腐酸能形成较强的氢键。研究表明不同土壤对CNAP有不同的吸附特性,提高土壤有机质含量、升高温度、增加黏粉粒含量有利于吸附。

关键词:溴氰虫酰胺;吸附特性;土壤;吸附动力学;吸附热力学

中图分类号:X592;X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)08-1750-08 doi:10.11654/jaes.2022-0081

Adsorption characteristics of cyantraniliprole in various soils

GUO Nan, LÜ Zhenzhen, ZHOU Yuhang, CAO Zhanwen, LIANG Shuang, HOU Zhiguang, LU Zhongbin*

(College of Plant Protection, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Adsorption kinetics and adsorption thermodynamics experiments were carried out on five different types of soil to investigate the effects of soil properties and initial solution pH on the adsorption characteristics of cyantraniliprole (CNAP) in soil. The adsorption kinetics of CNAP fit the Elovich equation. The adsorption was rapid within 0~12 h, the equilibrium adsorption time was 48 h, and the equilibrium adsorption capacity at 1 mg·L⁻¹ was 1.21~2.40 mg·kg⁻¹. The adsorption isotherms for CNAP of the different soils fit the Freundlich equation. The Freundlich adsorption constant ranged from 1.11 to 4.97 at 25 °C and was positively and significantly correlated with the organic matter content ($P<0.05$) and positively related to the clay content. The thermodynamic experiments revealed that the adsorption of CNAP was an endothermic reaction, and the Gibbs free energy change (ΔG) of adsorption was negative. Elevated temperature was favorable for adsorption, and the adsorption enthalpy change was less than 40 kJ·mol⁻¹, which indicated physical adsorption. The initial pH affected the adsorption capacity of CNAP remarkably in aquatic soil, cinnamon soil, and red loam soil. The adsorption capacity first increased and then decreased with the increase of pH. The optimum adsorption pH was 4~5. Black soil and paddy soil were not affected by initial pH. There was an obvious positive correlation between the adsorption amount of CNAP in soil and the organic matter content. Computational simulation revealed that CNAP and fulvic acid could form strong hydrogen bonds. The study proves that different soils have different CNAP adsorption characteristics and that higher soil organic matter content, temperature, and clay and silt content are beneficial for adsorption.

Keywords: cyantraniliprole; adsorption characteristic; soil; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

收稿日期:2022-01-20 录用日期:2022-03-18

作者简介:郭南(1997—),男,江苏连云港人,硕士研究生,从事农药环境行为研究。E-mail:guonan213@163.com

*通信作者:逯忠斌 E-mail:luzhong1979@aliyun.com

基金项目:农业部行业标准制定啉菌环胺在人参中的残留限量标准(14202008)

Project supported: Project of Formulating Residue Limit of Cyprodinil in Gensing, Ministry of Agriculture(14202008)

农药是一类重要的农业生产资料,在保障农业生产安全中发挥了重大作用,但农药滥用带来的生态环境问题也非常严重,包括土壤和水环境污染、抗药性及农药残留与农产品质量问题等,开发低毒、高效、绿色农药势在必行^[1]。溴氰虫酰胺(cyantraniliprole, CNAP)是一种新型杀虫剂,属于第二代鱼尼丁受体类杀虫剂,2007年由杜邦公司开发^[2]。CNAP的作用机制新颖,其进入昆虫体内后,与神经及肌肉细胞中的鱼尼丁受体结合干扰钙离子通道活动,致使昆虫进食障碍、肌肉麻痹、活动力下降直至死亡^[3]。在国内CNAP已在水稻以及多种蔬菜上登记,可以有效防治鳞翅目、半翅目、鞘翅目害虫^[4],与有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、第一代鱼尼丁受体类农药无交互抗性^[5]。

据相关研究报道,CNAP对家蚕(LC₅₀为0.3 mg·L⁻¹)、蜜蜂(LC₅₀为2.9 mg·L⁻¹)的急性经口毒性为高毒^[6],对蚯蚓有慢性影响,对斑马鱼的急性毒性为低毒,但会显著影响斑马鱼胚胎发育,对斑马鱼胚胎的急性毒性为中毒^[7]。也有研究报道CNAP对雌性大鼠具有生殖毒性(150 mg·kg⁻¹·d⁻¹)并会干扰大鼠的内分泌系统^[8]。而CNAP的制剂在水稻和蔬菜上广泛应用,而且能作为种子处理剂防治地下害虫^[2],其有可能随着灌溉、降雨、地表径流等途径扩散到农田以外的自然生态环境中^[9]造成环境风险。开展CNAP在农田土壤中的迁移规律研究十分重要,可为合理使用、安全生产、环境治理及剂型研发提供理论基础。吸附是评价农药在土壤中移动性的重要指标。因此,本研究较为系统地分析了CNAP在5种常见的不同类型农田土壤的吸附特性,探讨了吸附机理及pH对吸附行为的影响,为CNAP的科学使用和环境评价提供了数据支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

5种土壤样品均取自农田耕层(20 cm)土壤,去除植株残体、石块等杂物后充分混合,风干后研磨,过

80目筛,置于干燥避光处保存。供试土壤的基本理化性质见表1。

仪器与试剂:安捷伦1200型高效液相色谱仪;溴氰虫酰胺标准品(Dr. Ehrenstorfer GmbH公司,纯度98.7%);甲醇、乙腈(色谱级,MREDA公司提供);氯化钙(分析纯);超纯水;BS-2E恒温振荡培养箱;TDL-5-A离心机;IKA Vortex3涡旋混匀器;LE204E分析天平;ST300 ZH酸度计。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液配制

准确称取0.010 1 g的CNAP标准品粉末,用10 mL甲醇溶解配制成1 000 mg·L⁻¹ CNAP标准溶液,置于4℃冰箱中保存。

配制0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂溶液作为背景溶液,用于保持离子强度。使用背景溶液将1 000 mg·L⁻¹ CNAP标准溶液稀释至其他浓度用于后续试验。

1.2.2 吸附动力学试验

参考OECD对化学品吸附性测试的批平衡方法^[10]。首先以1:1、1:3、1:5、1:10、1:50的固液比进行预试验,确定适宜固液比为1:3,此时CNAP在5种供试土壤吸附率在20%~70%之间。称取5种供试土壤2.00 g于50 mL三角瓶中,加入浓度为1 mg·L⁻¹的CNAP溶液6 mL,以120 r·min⁻¹的频率,25℃恒温振荡。在0.1、0.3、0.5、1、2、4、6、12、24、48、72 h时分别取样,5 000 r·min⁻¹离心5 min,取上清液过0.22 μm滤膜,使用HPLC测定CNAP浓度。每组样品3个重复,设置不含CNAP的空白处理,不含土壤的对照处理。当上清液中CNAP浓度不再变化时即认为到达平衡时间。

1.2.3 等温吸附试验

参照前述试验方法,在3个温度条件下进行等温吸附试验。溶液中的CNAP浓度设置为0.5、1、5、10、50 mg·L⁻¹,温度分别为15、25、35℃,振荡时间为动力学试验得到的平衡时间。样品经振荡、离心后,取上清液用HPLC测定CNAP浓度。

表1 土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soils

土壤类型 Soil type	pH	有机质含量 Soil organic matter/(g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 Cation exchange capacity/[cmol(+)·kg ⁻¹]	机械组成 Soil texture/%			采样地点 Location
				黏粒 Clay	粉粒 Silt	沙粒 Sand	
潮土	8.54	17.1	19.8	40.3	45.0	14.7	河北省廊坊市
褐土	6.44	13.1	14.3	20.8	46.6	32.6	河北省唐山市
黑土	7.43	33.6	27.3	39.2	41.8	19.0	吉林省公主岭市
红壤土	4.54	8.2	19.2	44.4	34.0	21.6	湖南省长沙市
水稻土	6.10	37.9	17.0	29.2	67.6	3.2	浙江省绍兴市

1.2.4 初始 pH 对吸附的影响

参照前述试验方法,配制浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CNAP 溶液,并用 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节初始 pH 为 3、4、5、6。25 °C 恒温振荡至平衡,测定上清液中 CNAP 浓度。在对 CNAP 的其他研究中发现,其在碱性水溶液中会快速降解,所以不设置碱性条件。

1.3 分析方法

采用高效液相色谱法。色谱柱:BDS HYPERSIL C18 Dim.(mm) 250×4.6;检测器:紫外检测器,检测波长 265 nm;流动相:乙腈-水(60:40, V:V);流速: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量: $10 \mu\text{L}$;保留时间:4.2 min。

1.4 数据分析

吸附量采用如下公式计算:

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m}$$

式中: q 为单位质量土壤对 CNAP 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为未加土壤水溶液中 CNAP 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C 为土-水体系水相中 CNAP 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为水溶液体积, L; m 为土壤质量, kg。

使用准一级动力学方程、准二级动力学方程和 Elovich 方程研究 CNAP 的吸附行为。使用 Origin 软件对数据进行非线性拟合。

准一级动力学方程:

$$q_t = C_e \times (1 - e^{-k_1 t})$$

准二级动力学方程:

$$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times q_e \times t}$$

Elovich 方程:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

式中: q_t 为 t 时刻单位质量土壤对 CNAP 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡时溶液中 CNAP 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; t 为吸附时间, h; q_e 为平衡时单位质量土壤对 CNAP 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k_2 为准二级动力学吸附速率常数, $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; α 为初始吸附速率常数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; β 为 Elovich 方程常数, $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

采用 Freundlich 等温吸附方程和 Langmuir 等温吸附方程对等温吸附试验数据进行分析。

Freundlich 方程:

$$C_s = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Langmuir 方程:

$$q_e = q_{\max} \times \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

根据 K_F 可计算经有机质标化的吸附常数,公式为:

$$K_{OM} = \frac{K_F}{OM} \times 100$$

式中: C_s 为单位质量土壤对 CNAP 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附常数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; $1/n$ 反映吸附的非线性程度; q_{\max} 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_{OM} 为有机质吸附常数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; OM 为土壤有机质含量, %。

吸附热力学数据使用 Van't Hoff 方程计算。

$$\ln K_F = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

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

式中: K_F 为 Freundlich 常数, 吸附物质在固液两相中的分布常数; ΔH 为吸附焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附熵变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; R 为理想气体常数, 取值 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。拟合 $\ln K_F$ 对 $1/T$ 的线性方程可得到 ΔH 和 ΔS 。

1.5 计算模拟

为了探究吸附机制,进一步对吸附体系进行了模拟计算,使用的程序有:量子化学计算程序 ORCA^[11] 和 PSI4^[12]、第一性原理计算程序 CP2K^[13]、波函数分析程序 Multiwfn^[14]、分子建模可视化软件 VMD^[15]。黄腐酸(Fulvic acid, FA)是一种小分子腐植酸,含有羧基、羟基、芳环和短碳链,能较好地代表土壤中有机的结构。首先输入 CNAP 和 FA 的分子结构,在 CP2K 中进行分子动力学模拟,在 350 K 条件下可获得一批能量不同的构象。将能量最低构象作为初猜结构,使用 ORCA 程序的密度泛函方法在 B3LYP-D3/def2-SVP 级别优化 FA 和 CNAP 的二聚体结构,最后在 B3LYP-D3/def2-TZVP 级别计算单点能并获得准确的波函数。使用 PSI4 程序对上述体系做对称匹配微扰理论(SAPT)能量分解计算,计算级别为 sSAPT0/jun-cc-pVDZ。

2 结果与讨论

2.1 CNAP 在不同土壤中的吸附动力学

图 1 是 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CNAP 在 5 种土壤中的吸附动力学曲线。从图中可以看出,在 5 种不同土壤中的吸附动力学趋势是相似的,吸附过程可分为两个阶段:0~12 h 吸附较快,水相中 CNAP 的浓度快速下降,12 h 时的吸附量均达到平衡吸附量的 80% 以上,属于快吸附阶段。土壤矿物表面的有机质有丰富的极性官能团,包括羟基、羰基、氨基等,这些官能团能与 CNAP

形成大量的分子间氢键,降低吸附体系的能量,这可能是快速吸附的主要机理,也是大部分有机污染物在土壤中的吸附机制^[16-17]。12 h后进入慢吸附阶段,水相中CNAP浓度的变化平缓。一般而言,吸附的过程可分为4个阶段:分子扩散、膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附,通常分子扩散和表面吸附是迅速的,在土壤颗粒表层水膜中的扩散也是短程的,所以颗粒内扩散往往决定吸附速率^[18]。土壤矿物表面吸附位点达到饱和,CNAP向矿物内部或者孔隙扩散,这个过程往往需要跨越能垒^[19],扩散后表面吸附位点重新暴露继续吸附,造成吸附速率降低。CNAP还可能与矿物表面的氧原子形成氢键,这类氢键与CNAP-有机质氢键相比较弱且数量较少,吸附能力较差,造成吸附速率降低^[20]。48 h后吸附量不再增加,达到吸附平衡。先快速吸附后慢速吸附是一种典型的固-液吸附模式。褐土和潮土48 h时吸附量无显著性差异。其他任意2种土壤之间的平衡吸附量存在显著差异。在CNAP的实际使用中应当考虑降水、灌溉可能造成的污染扩散,尽量避免在降水和灌溉前48 h内施用农药。

使用Elovich方程、准一级动力学方程、准二级动力学方程分别对吸附动力学过程进行了分析。结果(见表2)表明,Elovich方程能很好地描述CNAP在土壤中的吸附行为。Elovich方程主要用于描述固体表面的吸附行为,其假定吸附过程中活化能会随着吸附剂表面覆盖率的变化而变化,不考虑解吸的影响,而实际中吸附过程是吸附、解吸、扩散的综合过程,Elovich方程在吸附平衡前能够更好地描述吸附过程^[21]。参数 α 为Elovich吸附模型的初始吸附速率, β 为吸附活化能的变化率。5种土壤的初始吸附速率由小到大的顺序为红壤土<潮土<褐土<黑土<水稻土,与土壤有机质含量顺序一致。

2.2 CNAP在不同土壤中的等温吸附特性

等温吸附结果表明,CNAP在不同土壤中的吸附

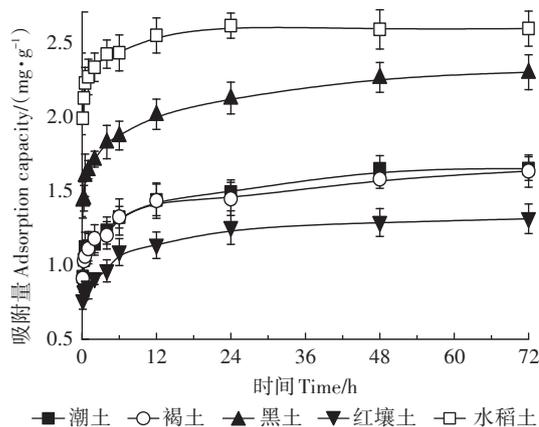


图1 吸附量随时间变化的曲线

Figure 1 Curve of adsorption capacity over time

量与水相中CNAP的初始浓度密切相关,初始浓度越高,吸附量越高。由表3可知,Freundlich方程和线性方程的决定系数(R^2)平均值为0.998 2和0.993 3,都能较好地描述不同温度下CNAP的吸附行为。但是Langmuir方程在某些情况下存在参数发散的问题,无法达到收敛标准, q_{max} 高达 $10^7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与实际情况不符。通过Freundlich方程的拟合结果可知,相同温度条件下,潮土和褐土的吸附量差异较小,吸附量从小到大的顺序为红壤土<潮土<褐土<黑土<水稻土,与有机质含量的顺序基本一致。计算25℃时CNAP在潮土、褐土、黑土、红壤土、水稻土中的有机质吸附系数,对结果取10为底的对数,分别为4.184、4.330、3.997、3.134、4.118。根据EPA对农药移动性的分级^[22],CNAP在红壤土中为弱移动性,在其他4种土壤中几乎没有移动性。

对25℃时的Freundlich方程吸附常数 K_F 和土壤理化性质进行Pearson相关性分析,结果见表4。表4显示, K_F 与土壤有机质含量呈显著正相关($P<0.05$),与沙粒含量有一定的负相关性但并不显著,与其他性质基本无相关性。这说明CNAP在土壤中的吸附行

表2 CNAP的动力学吸附方程参数

Table 2 Parameters of the adsorption kinetic equations for CNAP

土壤类型 Soil type	Elovich 方程参数 Parameter of Elovich equation			准一级动力学方程参数 Parameter of Pseudo-first order kinetic equation			准二级动力学方程参数 Parameter of Pseudo-second order kinetic equation		
	α	β	R^2	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
潮土	4 332.63	9.81	0.958 8	9.37	1.26	0.212 4	9.06	1.33	0.511 7
褐土	5 031.80	10.11	0.972 8	9.51	1.24	0.216 0	9.16	1.31	0.537 9
黑土	26 498.52	7.85	0.972 7	12.27	1.77	0.137 7	8.14	1.85	0.482 5
红壤土	2 474.00	11.87	0.944 4	10.69	1.06	0.121 5	11.09	1.06	0.443 0
水稻土	1.65×10^9	11.32	0.949 6	16.77	2.23	0.306 0	13.30	2.30	0.696 5

表3 CNAP的等温吸附方程参数

Table 3 Parameters of the adsorption isotherm equations for CNAP

土壤类型 Soil type	温度 Temperature/°C	Freundlich 方程参数 Parameter of Freundlich equation			Langmuir 方程参数 Parameter of Langmuir equation			线性方程参数 Parameter of linear equation	
		K_F	$1/n$	R^2	K_L	q_{max}	R^2	K_d	R^2
潮土	15	1.41	1.01	0.999 6	1.26×10^{-7}	1.16×10^7	0.999 6	1.46	0.997 2
	25	2.61	0.84	0.999 2	0.015	152.34	0.999 8	1.54	0.993 5
	35	3.70	0.85	0.999 3	0.017	191.12	0.999 9	2.38	0.994 4
褐土	15	1.88	0.74	0.990 0	0.027	54.47	0.994 1	0.75	0.974 0
	25	2.80	0.80	0.998 7	0.015	76.94	0.996 4	0.73	0.989 0
	35	3.55	0.87	0.998 0	0.016	198.05	0.999 3	2.38	0.992 9
黑土	15	2.84	0.84	0.999 9	0.015	160.86	0.999 3	1.68	0.994 3
	25	3.34	0.78	0.999 7	0.022	120.48	0.998 2	1.58	0.987 3
	35	3.96	0.80	0.997 4	0.026	129.34	0.999 0	2.11	0.986 4
红壤土	15	0.92	0.93	0.999 4	0.004	207.72	0.999 1	0.73	0.998 7
	25	1.11	0.85	0.999 7	0.010	91.59	0.998 9	0.65	0.994 6
	35	1.61	0.87	0.999 4	0.011	120.33	1.000 0	1.08	0.995 3
水稻土	15	2.41	1.15	0.993 7	4.92×10^{-8}	7.54×10^7	0.989 1	3.71	0.993 1
	25	4.97	0.88	0.999 7	0.013	338.44	0.999 2	3.48	0.996 8
	35	6.07	0.91	0.999 3	0.011	517.49	0.998 7	4.82	0.998 0

为主要受土壤有机质的影响,同时吸附量也一定程度受到土壤机械组成的影响,黏粉粒含量的增加提高了吸附量,这是因为黏粉粒具有更高的比表面积,土壤有机质分布在矿物的表面,更高的比表面积可在矿物表面提供更多的吸附位点,提高吸附量^[23]。根据CNAP的吸附特性可知,对于被CNAP污染的土壤可以通过使用有机肥、高比表面积的吸附剂等方法控制污染。

2.3 CNAP在不同土壤中的吸附热力学

使用Van't Hoff方程对3个温度下的等温吸附数据进行拟合分析,结果见表5。吸附焓变 ΔH 均为正值,说明CNAP在土壤中的吸附属于吸热过程,符合温度越高吸附量越大的规律,且 $|\Delta H| < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,属于物理吸附。以范德华力和氢键为主导的吸附作用的焓变分别为 $0 \sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $2 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以CNAP的吸附机制可能包括范德华力和氢键^[24]。 ΔS

表5 CNAP在不同土壤上吸附行为的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for adsorption of CNAP on different soils

土壤类型 Soil type	温度 Temperature/°C	$\Delta G/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
潮土	15	-0.913	35.704	0.127 079
	25	-2.184		
	35	-3.455		
褐土	15	-1.570	23.440	0.086 798
	25	-2.438		
	35	-3.306		
黑土	15	-2.494	12.261	0.051 208
	25	-3.006		
	35	-3.518		
红壤土	15	0.271	20.446	0.070 015
	25	-0.429		
	35	-1.129		
水稻土	15	-2.296	34.322	0.127 079
	25	-3.567		
	35	-4.838		

表4 K_F 与土壤性质的Pearson相关性分析

Table 4 Pearson correlation analysis between K_F and soil properties

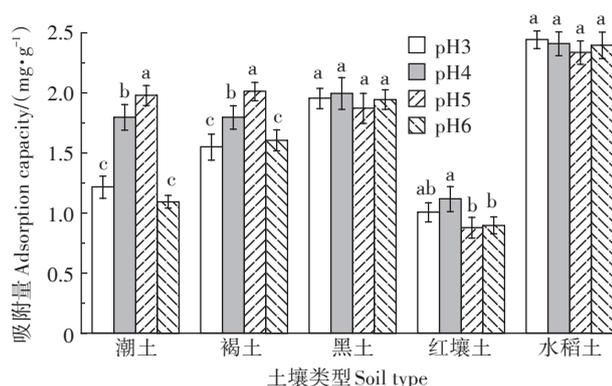
土壤性质 Soil property	相关系数 Correlation	P
有机质含量	0.895 3	0.040
沙粒含量	-0.625 3	0.259
土壤pH	0.295 9	0.629
阳离子交换量	-0.028 8	0.963

为正值表明CNAP的吸附过程是熵增的过程,当焓变为正值时,熵增成为吸附作用的驱动力。当土壤处于吸附溶液中,吸附质分子进入吸附位点的过程会让其自由度减小,体系的熵减小。土壤也会吸附水分子,由于CNAP分子的范德华体积远大于水分子,一个CNAP分子的吸附致使多个水分子脱附,脱附行为产

生的熵增大于水分子被吸附的熵减,所以熵增为吸附提供驱动力^[25-26],这种机制也被称作疏水吸附机制^[27]。大部分条件下 ΔG 为负值,此时吸附是自发的过程。只有红壤土在15℃时 $\Delta G>0$,此时吸附不能自发进行,需要环境为其提供能量。 ΔG 随着温度的升高而降低,高温有利于吸附的发生,提高吸附量^[28]。

2.4 初始pH对吸附量的影响

pH对吸附量影响的结果见图2,CNAP在潮土、褐土、红壤土中的吸附量随着pH的变化有显著变化,吸附量随着pH的升高先增大后减小,最大吸附量在pH为4~5之间。红壤土最大吸附pH比潮土、褐土低的原因可能是红壤土自身pH较低。CNAP在水中的预测 pK_a 为6.49^[29],分子中含有2个酰胺结构,在pH较



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)

Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$)

图2 不同pH条件下CNAP的吸附量

Figure 2 Adsorption capacity of CNAP at different pH

低时酰胺基可与溶液中的氢离子结合形成CNAP正离子,借助阳离子交换作用能够增加吸附量。通常认为当溶质 pK_a 减去溶液pH的值大于2时,溶质在溶液中主要存在形态为正离子形态($>98\%$)。土壤矿物由于类质置换作用带负电荷,容易吸引带有正电荷的粒子。当氢离子浓度过高时,水合氢离子竞争吸附,降低吸附量。黑土和水稻土可能由于有机质含量较高,土壤质地黏重,对pH缓冲效果明显,能够有效缓冲吸附溶液中的氢离子^[30],所以pH对吸附量的影响较小。

2.5 吸附机制的计算模拟

能量计算显示,FA和CNAP结合之后能量降低,其相互作用能为 $-105.765\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。本研究使用相互作用区域指示函数(IRI)法考察分子间的相互作用^[31]。结果如图3所示,用不同的颜色绘制IRI等值面。可见FA和CNAP之间有大片的绿色区域,此处为芳环之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用,属于范德华力。自然界中的腐植酸也含有大量的芳环结构,可与CNAP形成 $\pi-\pi$ 堆积,但是考虑到自然复杂环境中的腐植酸有较长的碳链并且能与黏土矿物结合在芳环附近形成空间位阻,且 $\pi-\pi$ 堆积作用作用距离短,4.0Å以上就可以认为 $\pi-\pi$ 堆积作用不存在,所以 $\pi-\pi$ 堆积作用仅在吸附构象较为理想时才能出现。 $\pi-\pi$ 堆积作用是疏水作用的机理之一,芳环靠近后会排出附近水分子,通过熵效应促进吸附^[27],与前文热力学试验中得到的结论一致。图中用黄色虚线标记出了分子间氢键,可以看出FA与CNAP均含有大量易于形成氢键的基团,FA的羰基氧和CNAP的氨基氢能形成键

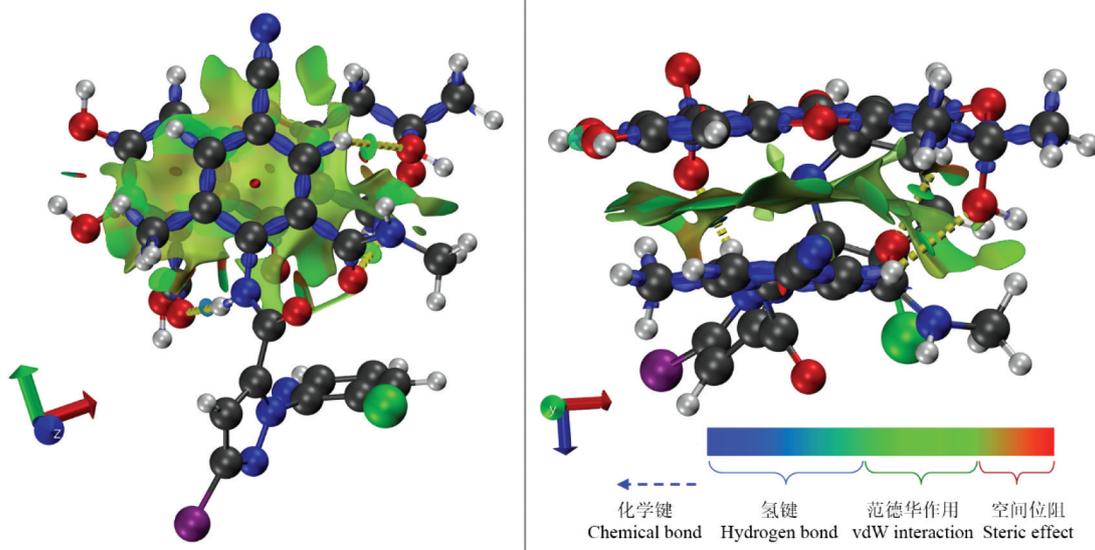


图3 FA和CNAP的IRI分析

Figure 3 IRI analysis between FA and CNAP

能较强的NH \cdots OC氢键,此外CNAP的氰基具有较强的吸电子效应,所以芳环上的氢原子也能与FA中的羟基形成较弱的CH \cdots OH氢键。

能量分解计算结果显示FA和CNAP的相互作用能为 $-115.667\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,静电作用、交换作用、色散作用、诱导作用的贡献分别为 -98.766 、 156.317 、 -35.259 、 $-137.959\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对吸引力贡献最大的是色散作用,其次是静电作用,FA和CNAP体系之间的色散作用主要表现为 π - π 堆积,较弱的分子间氢键也存在色散作用;静电作用 $-98.766\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,主要由FA和CNAP的分子间氢键贡献^[32]。

综上所述,推测在实际环境中,CNAP与腐植酸之间能形成多个氢键,并且可能与腐植酸之间存在 π - π 堆积作用。

3 结论

(1)溴氰虫酰胺(CNAP)的吸附动力学过程符合Elovich方程,1~12 h为快吸附阶段,吸附平衡时间为48 h,平衡时吸附量由小到大的顺序为红壤土<潮土<褐土<黑土<水稻土。

(2)25℃时Freundlich吸附常数在1.11~4.97之间,在红土中具有弱移动性,在其他4种土中不具有移动性。Freundlich吸附常数和有机质含量显著正相关,和黏粉粒含量正相关。在造成红壤污染后,CNAP有向地表水、地下水迁移的可能。

(3)CNAP的吸附过程为吸热过程,吸附自由能变为负值,在常温下可以发生自发的吸附行为,升高温度有利于吸附。 $|\Delta H|<40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,属于物理吸附。

(4)初始pH显著影响CNAP在潮土、褐土、红壤土的吸附量,最大吸附量时的pH为4~5。黑土和水稻土的吸附量不受初始pH的影响。

(5)CNAP可与腐植酸形成氢键,推测氢键是吸附的主要机制。CNAP和腐植酸中的芳环存在 π - π 堆积作用,但对吸附构象有较高要求,推测可能是次要机制。

参考文献:

- 魏欣. 中国农业面源污染管控研究[D]. 咸阳:西北农林科技大学, 2014. WEI X. A novel framework for agricultural non-point source pollution management and control in China[D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2014.
- 郑雪松, 赖添财, 时立波, 等. 双酰胺类杀虫剂应用现状[J]. 农药, 2012, 51(8): 554-557, 580. ZHENG X S, LAI T C, SHI L B, et al. Current situation on application of novel diamide insecticides[J]. *Agro-chemicals*, 2012, 51(8): 554-557, 580.
- SATTELE D B, CORDOVA D, CHEEK T R. Insect ryanodine receptors: Molecular targets for novel pest control chemicals[J]. *Invertebrate Neuroscience*, 2008, 8(3): 107-119.
- 王猛, 王凯, 刘峰, 等. 溴氰虫酰胺和氯虫苯甲酰胺对三种鳞翅目害虫的毒力作用比较[J]. 植物保护学报, 2014, 41(3): 360-366. WANG M, WANG K, LIU F, et al. Comparison of the bioactivity of cyantraniliprole and chlorantraniliprole against three important lepidopterous pests[J]. *Journal of Plant Protection*, 2014, 41(3): 360-366.
- 宋佳宝. 棉蚜溴氰虫酰胺抗性种群交互抗性及其P450介导的抗性研究[D]. 长春:吉林大学, 2020: 7-8. SONG J B. Studies on cross-resistance and P450-mediated resistance in cyantraniliprole resistant *Aphis gossypii* Glover[D]. Changchun: Jilin University, 2020: 7-8.
- 林涛, 游泳, 郑丽祯, 等. 三种双酰胺类杀虫剂制剂对环境非靶标生物的急性毒性[J]. 农药学报, 2015, 17(6): 757-762. LIN T, YOU Y, ZHENG L Z, et al. Acute toxicity of three diamide insecticide preparations to environmental non-target organisms[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2015, 17(6): 757-762.
- 黄伟康. 两种双酰胺类杀虫剂对斑马鱼胚胎毒性机理初步研究[D]. 海口:海南大学, 2017: 62. HUANG W K. Toxicity study of two kinds of diamide insecticides to zebrafish embryo[D]. Haikou: Hainan University, 2017: 62.
- SCARTON S R, TSUZUKI F, GUERRA M T, et al. Cyantraniliprole impairs reproductive parameters by inducing oxidative stress in adult female wistar rats[J]. *Reproductive Toxicology*, 2022, 107(1): 166-174.
- 陈利顶, 傅伯杰. 农田生态系统管理与非点源污染控制[J]. 环境科学, 2000(2): 98-100. CHEN L D, FU B J. Farm ecosystem management and control of nonpoint source pollution[J]. *Environmental Science*, 2000(2): 98-100.
- OECD. Test NO. 106: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method[M]. Paris: OECD Publishing, 2000: 5-18.
- NEESE F. The ORCA program system[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2012, 2(1): 73-78.
- SMITH D G A, BURNS L A, SIMMONETT A C, et al. PSI4 1.4: Open-source software for high-throughput quantum chemistry[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(18): 184108.
- KÜHNE T D, IANNUZZI M, BEN M D, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(19): 194103.
- LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- GONG W, LIU X, HE H, et al. Quantitatively modeling soil-water distribution coefficients of three antibiotics using soil physicochemical properties[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7): 825-831.
- WANG B, ZENG D, CHEN Y, et al. Adsorption behaviors of phenanthrene and bisphenol A in purple paddy soils amended with straw-derived DOM in the west Sichuan plain of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169: 737-746.

- [18] UNLU N, ERSOZ M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2):272-280.
- [19] 袁帅, 龙军, 田辉平, 等. 烃分子尺寸及其与扩散能垒关系的初步研究[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(3):376-380. YUAN S, LONG J, TIAN H P, et al. Molecular dimensions of hydrocarbons and a primary study on its relationship to diffusion energy barriers in zeolite[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2011, 27(3):376-380.
- [20] WANG C J, LI Z, JIANG W T. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 53(4):723-728.
- [21] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2/3):366-373.
- [22] WHITE K, CORBIN M, COSTELLO K. Guidance for reporting on the environmental fate and transport of the stressors of concern in problem formulations[EB/OL]. (2010-1-25) [2022-1-4]. <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/guidance-reporting-environmental-fate-and-transport>.
- [23] 陈森, 俞花美, 葛成军, 等. 诺氟沙星在热带土壤中的吸附-解吸特征研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(11):1891-1896. CHEN M, YU H M, GE C J, et al. Studied on adsorption and desorption of norfloxacin on tropical soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1891-1896.
- [24] OEPEN B, KÖRDEL W, KLEIN W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106[J]. *Chemosphere*, 1991, 22(3):285-304.
- [25] MYERS A L. Characterization of nanopores by standard enthalpy and entropy of adsorption of probe molecules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241(1/2/3):9-14.
- [26] WANG X, YANG X, CHEN H, et al. Entropy-enthalpy compensation in peptide adsorption on solid surfaces: Dependence on surface hydration[J]. *Langmuir*, 2020, 36(36):10822-10829.
- [27] 吴东明, 李怡, 邓晓, 等. 高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(5):777-783. WU D M, LI Y, DENG X, et al. Characteristics of paclobutrazol sorption in mango soil in Hainan Province using high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(5):777-783.
- [28] 刘伟, 王彬, 刘畅, 等. 环丙沙星在亚高山草甸不同深度土壤上的吸附及其影响因素[J]. 环境化学, 2021, 40(1):272-282. LIU W, WANG B, LIU C, et al. Adsorption characteristics and effect factors of ciprofloxacin in the different layers of subalpine meadow soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(1):272-282.
- [29] YANG Q, LI Y, YANG J D, et al. Holistic prediction of the pKa in diverse solvents based on a machine-learning approach[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(43):19282-19291.
- [30] CURTIN D, TROLOVE S. Predicting pH buffering capacity of New Zealand soils from organic matter content and mineral characteristics[J]. *Soil Research*, 2013, 51(6):494-502.
- [31] LU T, CHEN Q. Interaction region indicator: A simple real space function clearly revealing both chemical bonds and weak interactions[J]. *Chemistry Methods*, 2021, 1(5):231-239.
- [32] EMAMIAN S, LU T, KRUSE H, et al. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atom-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2019, 40(32):2868-2881.

(责任编辑:叶飞)