

新农药环境化学行为研究*

——除草剂绿草定(Triclopyr)在土壤-水环境中的吸附和光解

刘维屏 王琪全

方卓

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

(浙江省工业环保设计所, 杭州 310005)

文 摘 研究土壤、腐殖酸、粘土矿对绿草定的吸附及溶液中的光降解的结果表明: 吸附强弱与土壤理化特性密切相关, Freundlich 常数 k_f 与 $(3 \cdot OM\% + Clay\%)pH^3$ 有较好的相关性 ($r=0.997$); 腐殖酸较粘土矿的吸附容量大; 绿草定在土壤中的吸附可能有离子键、氢键、配位键及偶极-偶极作用等。太阳光中小于 330nm 波长的光对降解有效, 波长 254nm 的光对绿草定的降解作用是波长 300nm 光的 3.5 倍。

关键词 绿草定, 土壤, 腐殖酸, 粘土矿, 吸附, 光解。

绿草定(Triclopyr; 3,5,6-三氯-2-吡啶氧乙酸)主要用于森林、橡胶林、棕榈林及高速公路、铁路旁防除木本植物和阔叶杂草, 亦可与 2,4-D 混合用于水稻或小麦田除草⁽¹⁾。该除草剂应用广泛, 有发展前景。

有机农药在环境中的归宿、土壤组份对其的吸附是一个极为重要的因素^(2,3)。农药在土壤表面的集合力, 也是影响它生物活性的重要方面⁽⁴⁾。我们研究了绿草定在 6 类不同理化特性的土壤上的吸附, 借助 FTIR 技术研究 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 离子饱和的粘土矿与绿草定的作用机理, 比较土壤粘土矿与腐殖酸对绿草定的吸附强弱。另外, 研究了模拟太阳光条件下绿草定在水中的降解动力学。通过这些研究, 以期深入了解绿草定在土壤-水环境中迁移、转化规律, 明了其潜在的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料

绿草定工业品(纯度 91.2%), 标准品(纯度 99.3%), 均由 Dow Chemical 公司提供; 乙腈为液相色谱溶剂; 其余化学试剂均为分析纯试剂。供试的 6 类土壤根据不同理化性质选定, 具体理化性质见表 1。

腐殖酸由 2^甲土壤, 经 HCl 酸洗、1MNaOH 碱提、酸沉淀及膜渗析除 Cl^- 后得到腐殖酸晶体⁽⁵⁾; 粘土矿由美国怀俄明 Word's Natural Science Establishment 提供的 (No. 25) 蒙脱石 (Montmorillonite), 由沉降法选得粒度小于 $2\mu m$ 的纯粘土矿(阳离子的交换容量为 $90.2 meq/100g$), 分别以 1M 的 $CaCl_2$ 、KCl 和 NaCl 溶液进行单离子饱和, 用去离子水洗涤至无 Cl^- 。

1.2 仪器及设备

高效液相色谱仪(HPLC), 美国 Waters 510 型, 配 Waters 490 可程序化紫外可见光检测器。所有控制及数据处理由 Baseline810 软件在 NEC APC IV 微机上进行。色谱柱为 Waters $\mu Bondpak C_{18}$ (10μ) $4id \times 300mm$ 分析柱; 流动相: 乙腈/水(70/30, V/V, 由磷酸调 pH 至 2.5~3.0), 流量为 $1cm^3/min$; 检测器波长 295nm; 该条件下的保留时间为 4.12min。

1.2 仪器及设备

高效液相色谱仪(HPLC), 美国 Waters 510 型, 配 Waters 490 可程序化紫外可见光检测器。所有控制及数据处理由 Baseline810 软件在 NEC APC IV 微机上进行。色谱柱为 Waters $\mu Bondpak C_{18}$ (10μ) $4id \times 300mm$ 分析柱; 流动相: 乙腈/水(70/30, V/V, 由磷酸调 pH 至 2.5~3.0), 流量为 $1cm^3/min$; 检测器波长 295nm; 该条件下的保留时间为 4.12min。

红外光谱仪(FTIR): 美国 Nicolet-205 型。

收稿日期: 1994-2-6

* 浙江省自然科学基金(393206)及国家教委留学回国人员基金(1993:360)项目

表 1 供试土壤的理化性质

土壤编号	1	2	3	4	5	6
有机质(%)	25.60	16.10	5.51	2.40	1.69	1.43
粘土矿(%)	30.68	14.60	2.06	9.10	46.58	23.63
pH(S:W1:1)	4.60	5.44	4.72	5.24	7.21	7.40
砂粒(%)	5.09	32.90	67.85	70.10	16.44	32.56
淤泥(%)	24.86	26.20	23.55	16.80	29.92	38.73
水分(%)	13.77	10.20	1.60	5.37	2.40	3.65
CEC(meq/100g)	53.32	17.62	9.48	4.03	23.73	17.92

离心机:美国产 Backman J2-21 和 Backman L5-50B 型。

HPLC 分析绿草定浓度。由吸附前后溶液的浓度变化计算土壤上的吸附量。

光解器:美国 Rayonet 公司生产,光源为 Philips 公司生产 RUL-2540Å 和 RUL-3000 Å,采用 3×8W。光解管及光源能量分布见图 1、2。

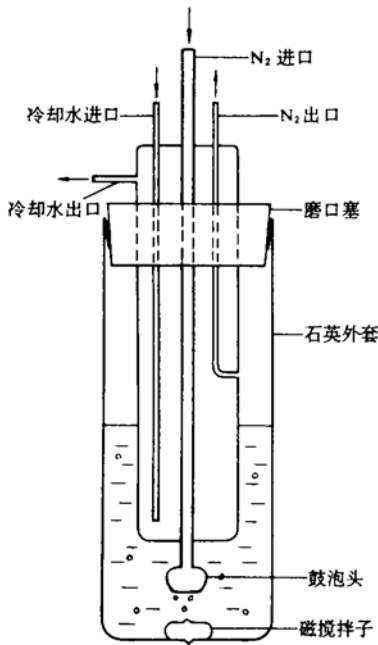


图 1 光解管示意

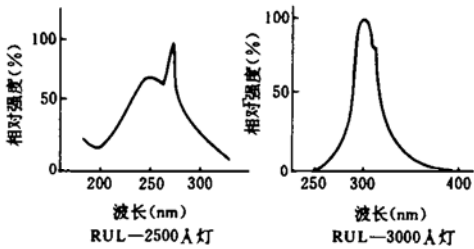


图 2 灯光谱能量分布示意

1.3.2 腐殖酸、粘土矿吸附

试验方法基本同土壤吸附,但腐殖酸、粘土矿仅取样 50mg,吸附 24h 后在 L5-50B 型离心机上以 4000r/min 速度离心 10min,其余均同 1.3.1。

1.3.3 FTIR 法研究粘土矿的吸附

分别称取 100mg Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 离子饱和的粘土矿于 25mL 离心管中,加水 10mL,以磁力搅拌成溶胶状,采用减压抽滤法制得 $\Phi 60\text{mm}$ 自载膜两张。空气干燥后,一半放入 1%绿草定 CHCl_3 溶液,另一半放入 CHCl_3 。过 24h 后,吸附农药的一半反复用 CHCl_3 淋洗,待 CHCl_3 挥发干后,分别测定 FTIR 差谱。

1.4 光解试验

以 100 μm 的绿草定水溶液在光解器中以 RUL-2540 Å 灯和 RUL-3000 Å 灯辐照,定时测定绿草定的残留量。以 RUL-3000 Å 光源辐照时,亦作添加 1%丙酮(敏化剂)进行比较。

1.3 实验过程

1.3.1 土壤吸附

5g 土样($\Phi < 1.0\text{mm}$)加绿草定水溶液 5mL 于 25mL 聚乙烯离心管中,25±1℃环境下机械振摇 24h,而后在 J2-21 型离心机上以 25000 r/min 离心 15min,上层清液过滤后立即进

2 结果与讨论

2.1 土壤上的吸附等温线

通过试验发现,绿草定在土壤上的吸附在前15h 基本达到吸附平衡。在试验中,为保证充分平衡,选择24h,分析测定未发现降解产物。该条件下6类土壤上的吸附等温线见图3。

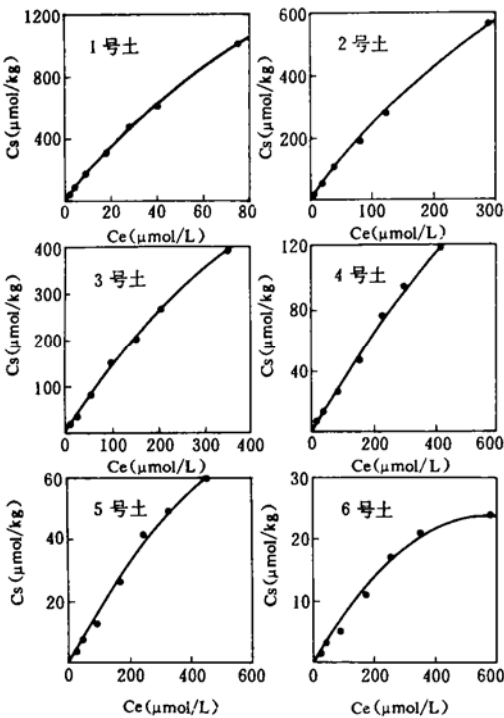


图3 绿草定在6类土壤上的吸附等温线

以 Freundlich 平衡吸附方程 $C_s = k_f C_e^{1/n}$ (其中 C_s 为土壤对农药的吸附量 $\mu\text{mol/kg}$; C_e 为平衡吸附时液相中农药浓度 $\mu\text{mol/L}$; k_f 和 n 为常数)拟合所得 Freundlich 常数见表2。

表2 绿草定在6类土壤上吸附的 Freundlich 常数

土壤编号	1	2	3	4	5	6
k_f	26.710	5.746	3.295	0.446	0.224	0.064
$1/n$	0.848	0.813	0.818	0.933	0.915	0.978
γ^2	0.998	0.998	0.997	0.997	0.980	0.962

6类土壤中有机物含量(OM%)次序为:1[#]>2[#]>3[#]>4[#]>5[#]>6[#],与 Freundlich 常数 k_f (表1)的大小次序一致,说明土壤有机物对绿草定的吸附性能较好。另一方面,作为吸附质的绿草定是一种有机酸。图4是改变土壤pH值对吸附的影响曲线,很清楚地说明这一点。另外,大量文献^(5~8)指出,有机农药在土壤上的吸附的另一要素是土壤粘土含量(Clay%)。通过不同形式的方程拟合,以形式 $k_f = a \cdot \frac{3 \cdot \text{OM}\% + \text{Clay}\%}{\text{pH}^3} + b$ 有较好的相关性($a = 47.78, b = -103.12, \gamma = 0.997$),而仅以 OM% 与 k_f 拟合相关性($\gamma = 0.926$)不如前者。

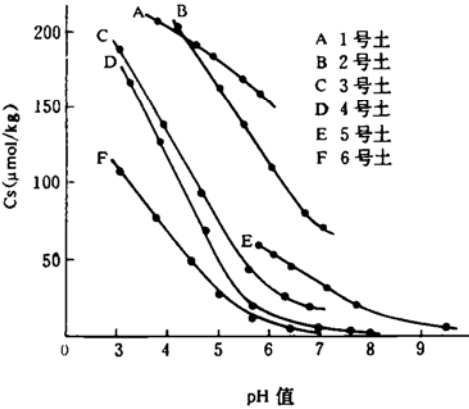


图4 土壤pH值对吸附的影响

2.2 纯腐殖酸、粘土矿上的吸附

以腐殖酸代表土壤有机质,纯蒙脱石代表土壤粘土矿。为进行比较,将腐殖酸和蒙脱石都制成 Ca^{2+} 饱和形式。两种样品均加5mL145.5 μM 绿草定水溶液,经24h 吸附平衡后测得它们的吸附量分别为2.74和0.46 $\mu\text{mol/g}$ 。很显然,土壤有机物对绿草定的吸附高于粘土矿6倍。但由于土壤有机物中除腐殖酸以外,还有富里酸(Fulvic Acids)、非酸腐殖质(Humin)。而后二者的吸附性能还不如前者⁽⁹⁾,这证实2.1中选择土壤有机物对绿草定的吸附是粘土矿的三倍贡献。

2.3 有机质和粘土矿上的吸附机理

著名土壤有机物研究专家 Senesi 指出⁽¹⁰⁾,

绿草定与土壤腐殖酸的吸附机理有以下几方面：一是形成离子键，这主要是在酸性条件下，吡啶N质子化带正电，这可以与腐殖酸中的成盐金属离子交换；二是形成氢键，羧酸基可与腐殖酸中的羟基、羧基形成分子间氢键；三是由于分子的偶极，亦可与腐殖酸产生偶极—偶极的亲合等。这些都是绿草定与土壤有机质可能的结合机理。

绿草定与粘土矿的吸附机理，由 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 纯粘土自载膜与农药作用后的 FTIR 谱(图 5)可见，绿草定羧基的 ν_{as} 、 ν_{sym} 谱线由较大移动(向低波数方向)，说明绿草定与粘土作用后，羧基已不是自由的羧酸基，而是与粘土金属离子形成了复合物。

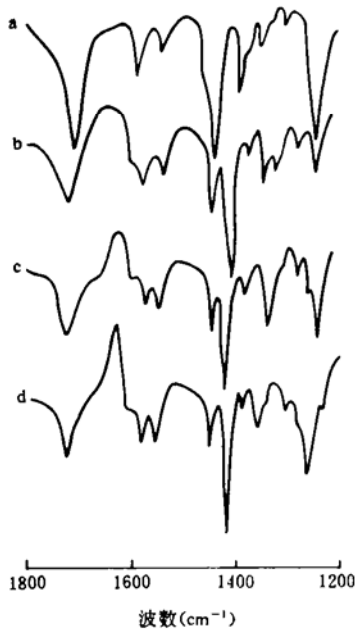


图 5 绿草定处理后的单子离粘土矿的红外光谱图
(a) 定草酸(KBr) (b) Ca^{2+} —粘土
(c) K^{+} —粘土 (d) Na^{+} —粘土

2.4 光化学降解

图 6 是绿草定在水溶液中，以主波长 254nm 灯及水溶液和加 1% 丙酮后在主波长 300nm 灯辐照下的降解曲线。有机物的光降解通常为假一级反应，以一级反应动力学方程处理得参数见表 3。

表 3 光解产物动力学参数

条件	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	γ^2
245 nm	0.0120	57.8	0.9769
300 nm	0.0035	199.0	0.9941
300 nm*	0.0028	247.5	0.9941

注：* 加 1% 丙酮

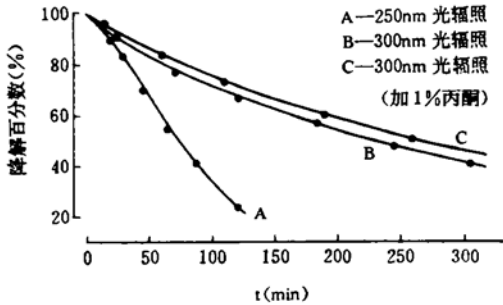


图 6 光解曲线

可见 254nm 波长辐照对绿草定有较快的降解作用；300nm 波长辐照也有降解作用，同样光强下，降解速率是前者的 1/3.5；另外，添加 1% 丙酮，没有发现有加速绿草定降解效果。

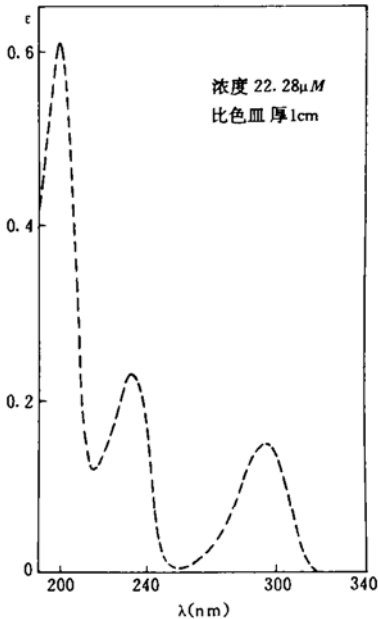


图 7 绿草定的吸收曲线

从图 7 绿草定水溶液的吸收曲线可知,在 195、233 及 295nm 处有三个吸收峰,至 330nm 无吸收。所以,太阳光对绿草定的降解主要是 330nm 以下部分的光所起的作用。

3 小结

3.1 土壤对绿草定的吸附与土壤理化特性关系很大。pH 值的影响很关键,有机质对定草酸的吸附作用大于粘土矿的作用。

3.2 土壤与绿草定的相互作用,可能产生离子键、氢键、配位键和偶极—偶极作用等机理。这是支配绿草定在土壤环境滞留、迁移及转化的主要因素。

3.3 波长小于 330nm 的光对绿草定的降解有明显的作。实验指出:同样光强下,254nm 波长的光对绿草定的降解速率是 300nm 波长的 3.5 倍。光解的半衰期分别为 58min 和 199min。

参考文献

- 1 Worthing C R and Hance R J., The Pesticide Manual (9th Edition), London, Published by The British Crop Protection Council, 1991. 884~885
- 2 Mortland M M., ProC., Inter. Clay Conf., Mexico City,

1975. 469~473
- 3 徐晓白等编,有毒有机物环境行为和生态毒理论文集,北京:中国科学技术出版社,1990. 103~107
- 4 Crosby D G, Non-biologation degradation of herbicides in the soil, Academic Press, London, 1976. 69~77
- 5 Kozak J, Weber J B and Sheets T J., Soil Sci., 1983, 136 (2); 94~101
- 6 刘维屏等. 环境科学学报, 1991, 11(4); 458~467
- 7 Micera G, Pusino A, and Gessa C. Clays and Clay Minerals, 1988, 36(2); 354~358
- 8 Pusino A, Liu W P and Gessa C. Clays and Clay Minerals, 1993, 4(3); 335~340
- 9 Pusino A, Liu W P, Fang Z and Gessa C. J. Agric. Food Chem., 1993, 41(3); 502~505
- 10 Senesi N., Sci. Total Eaviron., 1992, 123/124(1); 63~78

作者简介

刘维屏 男, 1958 年 7 月生。硕士。现为浙江大学近代化学研究所常务副所长, 副教授, 博士生导师。主要从事环境化学及有机分析化学研究。1990 年 6 月至 1992 年 11 月在意大利萨萨里大学及博洛尼亚大学合作科研。近年来, 主持了国家教委留学回国人员基金、省自然科学基金、国家自然科学基金等多项科研任务, 发表论文 50 余篇(其中 8 篇获省自然科学基金优秀论文一、二等奖, 6 项研究获浙江大学科技成果奖)。1990 年获浙江省第一届青年科技奖、浙江大学亿利达优秀教师奖。

Environmental behaviour of pesticide —— adsorption and photolysis of the herbicide triclopyr in soil-water environment

Liu Weiping¹, Wang Qiquan¹ and Fang Zhuo²

1. Departmen of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2. Institute of Industrial ES&T, Zhejiang Province, Hangzhou 310005

Abstract—We studied the adsorption and photolysis of herbicide triclopyr in the soil—water environment. Adsorption was found to be better correlated with organic matter, clay minerals and pH; the Freundlich constant $k_f = 47.58 \times (3 \cdot OM\% + Clay\%) / pH^3 - 103.12$ ($\gamma = 0.997$). The interaction mechanisms between triclopyr and soil components were discussed, including ionic bonding, hydrogen bonding, covalent bonding et al. The photolysis of triclopyr follows first—order kinetics and photo—reaction rate with 254 nm irradiating is more than that with 300 nm irradiating.

Key words: triclopyr, adsorption on soil, humic acids, clay minerals, photolysis.