

除草剂莠去津(atrazine)在土壤-水环境中的吸附及其机理

杨炜春, 王琪全, 刘维屏* (浙江大学玉泉校区环境与资源化学研究所, 杭州 310027)

摘要: 为指导农药的使用, 避免对后茬作物的影响, 优化农药的施用量, 减少环境污染, 研究了土壤、腐殖酸、粘土矿对莠去津的吸附及其机理。结果表明: 吸附强弱与土壤理化特性密切相关, Freundlich 常数 K_{af} 与 OM% 有较好的相关性 ($r=0.975$)。腐殖酸对其的吸附起决定作用而粘土矿对其吸附作用并不强。莠去津在土壤中的吸附可能有氢键、范德华力等作用。

关键词: 莠去津; 腐殖酸; 土壤; 粘土矿; 吸附

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0094-04

Adsorption of Herbicide Atrazine on Soils

Yang Weichun, Wang Qiquan, Liu Weiping (Institute of Environmental and Resource Chemistry, Zhejiang University at Yuquan Campus, Hangzhou 310027)

Abstract: The adsorption of atrazine on four kinds of soils was measured using batch equilibration technique. It was found that adsorption isotherms could fit Freundlich equation well. According to the analysis of the correlation between K_{af} and the physical and chemical properties of the soils, organic matter content of soils was the dependent factor in the adsorption. Hydrogen bonding was found to be the common mechanism in the adsorption of atrazine.

Keywords: atrazine; soil; humic acid; adsorption; mechanism

有机农药在环境中的归宿, 土壤组分对其的吸附是一个极为重要的因素^[1]。农药在土壤表面的结合力也是影响它生物活性的重要方面^[2,3]。莠去津(atrazine, 2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1, 3, 5-三嗪)主要用于玉米、高粱、甘蔗、果树、苗圃、林地防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草, 对某些多年生杂草也有一定抑制作用^[4]。它目前已在世界各国得到了大面积的推广使用^[5]。本文研究莠去津在 4 种不同理化特性的土壤上的吸附, 借助 IR 和 ESR 技术研究了土壤腐殖酸与莠去津的作用机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

莠去津标准品(纯度 99.1%), 由美国 Chemical service 公司提供; 甲醇为分析纯, 经重蒸后供 HPLC 使用。其余化学试剂均为分析纯试剂。供试的 4 类土壤分别取自浙江省各地,

其具体理化性质测定结果见表 1。

1.2 仪器

Spectra-Physics 高效液相色谱仪, 配 Spectra 100UV-VIS 检测器, Supper 色谱工作站, 色谱柱为 YWG C18 10 μ 20cm 柱, 流动相流速为 1.0m l/min。对于莠去津的分析, 检测波长为 220nm, 流动相为 $V(\text{甲醇})/V(\text{水}) = 65/35$, 此条件下莠去津的保留时间为 5.00min;

Shimadzu IR-470 红外光谱仪; JES-FEXG 顺磁共振波谱仪; 太仓科教器材厂 HZ-C 型台式恒温振荡器; 上海安亭科学仪器厂生产的 TGL-16B 高速离心机。

1.3 吸附实验

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39670420)

作者简介: 杨炜春(1977~), 男, 江西南昌人, 在读博士研究生, 研究方向为环境污染化学

收稿日期: 1999-09-07

* 通讯联系人

表 1 4 种土壤的理化性质

Tab. 1 Selected physical and chemical properties of soils investigated

土壤编号	土壤来源	pH	O. M.	H ₂ O/%	CEC/m eq· 100g ⁻¹	Sand/%	Silt/%	Clay/%
1	山地红壤	4.14	6.4	3.5	15.7	15.6	31.0	49.3
2	水稻田	6.66	34	1.96	12.3	30.4	43.6	20.6
3	水稻田	4.79	28	1.69	6.4	29.3	40.8	25.4
4	山地黄壤	5.23	2.5	4.77	34.6	37.1	32.6	25.3

称取 5.00g 风干过筛土样($\phi \leq 1.0\text{mm}$), 倒入装有 25.00ml 一定浓度除草剂水溶液中, 在恒温($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 条件下机械振摇 24h 后, 以 12000r/m in 离心分离 15m in. 取上层清液经 0.45 μm 水系滤膜过滤后, 用 HPLC 测定其中除草剂浓度.

由下式计算土壤对除草剂的吸附量:

$$c_s = (c_i - c_e) \times 25/5$$

式中, c_s 为除草剂在土壤上的吸附量($\mu\text{mol/kg}$); c_i 为除草剂初始浓度($\mu\text{mol/L}$); c_e 为吸附平衡时水相中除草剂的浓度($\mu\text{mol/L}$).

粘土矿上的吸附基本同土壤的吸附, 称取 5.00g 粘土, 吸附 24h 后以 12000r/m in 离心分离 10m in, 其余与土壤吸附相同.

1.4 吸附机理研究方法

按照文献^[6]的方法, 称取 60mg 制得的腐植酸, 加入装有 100ml 200mg/L 的莠去津溶液的磨口三角瓶中, 在室温下振摇 16h, 然后离心分离出除草剂-腐植酸作用物, 再用 50ml 200mg/L 除草剂水溶液(含 10% 甲醇)重复处理 2 次, 离心分离后用重蒸水清洗 2 次, 再将作用物真空干燥, 除去水分.

分别称取 0.0015g 腐植酸和除草剂-腐植酸作用物, 并配以 0.15g KBr 研磨、压片, 进行红外光谱测试. 分别准确称取约 0.02g 腐植酸和除草剂-腐植酸作用物, 装入样品管, 在顺磁共振波谱仪上采用 100kHz 调频频率和 9.240GHz 操作频率测定自由基浓度和光谱分裂因子 g 值, 分别以 Mn 标和金刚石作为 g 值和自由基浓度的标准.

2 结果与讨论

2.1 莠去津在土壤上的吸附等温线

图 1 是莠去津的吸附等温线. 由图 1 中可以看出, 莠去津在试验的 4 种土壤上的吸附等温线均为 L 型, 这说明土壤对莠去津的亲合性都强于对水的亲合性^[7]. 农药在土壤中的吸附一般采用 Freundlich 方程描述^[8], 即:

$$c_s = K_{af}c_e^{1/n}$$

式中, c_s 、 c_e 分别为农药在土壤上的吸附量($\mu\text{mol/kg}$)、吸附平衡时水相中的浓度($\mu\text{mol/L}$), K_{af} 和 $1/n$ 是 Freundlich 方程吸附常数. 按照 Freundlich 方程对数形式的拟合计算, 莠去津在 4 种土壤上的吸附常数 K_{af} 、 $1/n$ 和相关系数 r 分别列于表 2.

表 2 莠去津 Freundlich 方程拟合结果

Tab. 2 Results of fitting atrazine into

Freundlich equation

土壤编号	Freundlich equation		
	吸附常数 K_{af}	拟合系数 $1/n$	拟合相关系数 r
1	0.00315	0.769	0.990
2	0.00905	0.614	0.978
3	0.00629	0.744	0.982
4	0.00119	1.076	0.996

许多研究者^[9]曾对多种农药在土壤中吸附、脱附的 Freundlich 常数 K_{af} 与土壤的理化性质进行相关性研究, 旨在发现影响农药在土壤中吸附的主要支配因素, 并用以定量预测相应农药在其它土壤中的吸附情况. 本文采用 K_{af} 与土壤的理化特性(包括有机质含量、pH、粘粒含量、阳离子交换容量 CEC)进行了多元相关性分析, 结果表明莠去津的 K_{af} 值与土壤有机质含量有较好的线性相关性, 回归的相关系数 r 分别为 0.975, 相关性方程为:

$$K_{af} = 0.0011 + 0.000216(\text{O. M.})$$

式中, O.M. 为土壤有机质含量(g/kg).

从 K_{af} 与土壤理化性质的相关性看, 莠去津在土壤中吸附主要受土壤有机质支配, 有机质含量越高越有利于它在土壤上的吸附.

2.2 莠去津在粘土矿上的吸附

莠去津在纯粘土矿(临安钠基膨润土, 主要

成分为蒙脱石)上的吸附结果发现, 如果对粘土矿不做任何处理, 其吸附量只有 $0.0043 \mu\text{mol/g}$. 由此可以认为粘土矿对莠去津的吸附较弱. 可见莠去津在土壤中的吸附主要取决于有机质含量.

2.3 莠去津的吸附机理

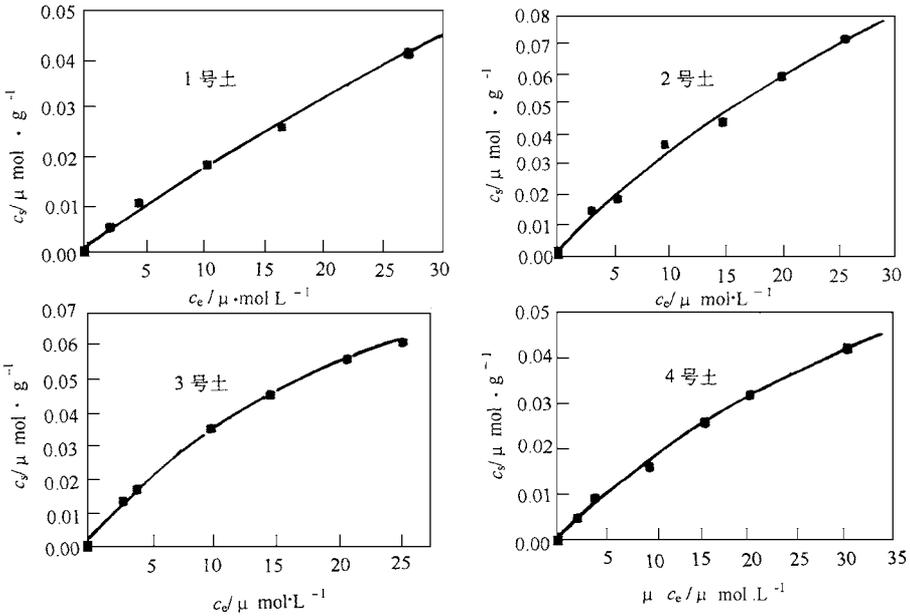


图1 莠去津在4种土壤上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption Isotherms of atrazine

腐植酸是土壤有机质中最主要的活性组分, 红外光谱 IR 和顺磁共振谱 ESR 是研究农药在腐植酸上吸附机理的2种常用手段. 图2是莠去津与腐植酸及其作用物的 IR 光谱. 从图2中峰形、强度和位置的变化看, 与莠去津作用后的一个明显变化是腐植酸的 C=O 伸展振动吸收峰变宽, 这些变化可能是由于吸附在腐植酸上的 C=O 伸展振动吸收峰(1698、1655 cm^{-1}) 干扰所致. 另一个变化是作用后腐植酸 $1000 \sim 1300 \text{cm}^{-1}$ 的醇、酚、酸的 C-O、O-H 变形振动吸收峰略为相对减弱, 这说明腐植酸表面的醇、酚、酸羟基可能与莠去津发生了氢键作用. 此外羧基的 1617cm^{-1} 处吸收增强, 但同时 797cm^{-1} 处 C-H 变形振动强度、波数并未发生变化. 由这2个结果可以推测在莠去

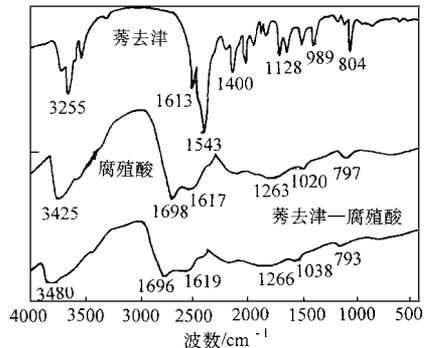


图2 莠去津、腐植酸及其作用物的 IR 光谱

Fig. 2 IR spectra of atrazine, humic acid and their complex

津与腐植酸相互作用中可能有质子转移或氢键作用. 这与文献[10]的结论相似. 另外, O-H 基团峰(3425cm^{-1}) 的变宽和移动的可能原因

是 KBr 的吸湿作用^[11]。

表 3 是腐植酸及腐植酸与莠去津作用物的 ESR 测试结果。结果表明, 腐植酸与莠去津作用前后, 其 ESR 光谱分裂因子 g 均为 2.003, 这说明腐植酸在作用前后, 其自由基种类没有发生变化。由于 2 个波谱都是 Guass 型, 所以可以比较其面积来进行定量。从表 3 所列数据看, 与未参加反应的腐植酸比, 自由基浓度增加了 5.9%, 这可能是因为缺电子的腐植酸醌类物质与莠去津分子中富电子的胺及杂环 N 原子经过单电子移动键合, 其间可能有半醌式自由基中间体形成^[12,13], 但电子转移机理并不显著。

表 3 腐植酸及其作用物的 ESR 参数

Tab. 3 ESR parameters of humic acid and its complex

样品名称	自由基浓度 $\times 10^{-16}$ /sp·g ⁻¹	波谱 线型	光谱分 裂因子
腐植酸	2.017	Guass	2.003
腐植酸-莠去津	2.136	Guass	2.003

3 结论

(1) 莠去津在土壤中吸附主要受土壤有机质支配, 有机质含量越高越有利于这种除草剂在土壤上的吸附。

(2) 莠去津在腐植酸上吸附时, 可以和腐植酸的羟基发生氢键和范德华力, 有电子转移的机理存在。

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. 中国环境科学, 1995, 16(1): 25~30.

2 Crosby D G. Non-biologation degradation of herbicides in the soil. London: Academic Press, 1976. 69~ 77.

3 Beltran J et al. Study of sorption processes of selected pesticides on soils and ceramic porous cups used for soil solution sampling. Inter. J. Environ. Anal. Chem., 1995, 58: 287~ 303.

4 农业部农业鉴定所主编. 新编农药手册. 北京: 农业出版社, 1991. 522.

5 Alan Newman. Atrazine found to cause chromosomal breaks. Environ. Sci. Tech., 1995, 29(10): 450A.

6 Nicola Senesi et al. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and non-amended soils. Soil Science, 1994, 157(3): 176~ 184.

7 Giles C H et al. Studies in adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. 1960, 111: 3973~ 3993.

8 Gordon Chesters et al. Environmental fate of alachlor and metolachlor. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, 110: 1~ 74.

9 Weber J B, Swain L R. Sorption of diniconazole and metolachlor by four soils, calcium organic matter and calcium montmorillonite. Soil Science, 1993, 156(3): 171~ 177.

10 Ladislau Martin-Neto, Enl M V, Garrison S. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 1867~ 1873.

11 Senesi N, Testini C. Adsorption of Some Nitrogenated Herbicides by Soil Humic Acids. Soil Sci., 1980, 130(6): 314~ 320.

12 刘维屏, 王琪全, 李克斌. 近代分析技术研究农药与土壤活性组份作用机理. 中国环境科学, 1998, 18(2): 102~ 106.

13 Nicola Senesi. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. The Science of the Total Environment, 1992, 123/124: 63~ 76.