

除草剂咪草烟在土壤上吸附-脱附 过程及作用机理*

刘维屏 郑 巍 宣日成 王琪全

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘 要 本文研究了咪唑啉酮类除草剂咪草烟 (Imazethapyr) 在不同土壤固-液相间的分配及与土壤组分作用的定量相关性。结论指出: 咪草烟在土壤固-液相的分配主要受土壤粘粒、有机质及土壤 pH 的影响。它们在土壤上的吸附-脱附均可用 Freundlich 方程描述; 通过运用红外及 X-衍射技术, 从分子水平研究了咪草烟与蒙脱石的作用机理, 发现咪草烟与蒙脱石的作用不仅发生在表面, 而且咪草烟还能进入蒙脱石内层与其层间阳离子形成配合物。

关键词 咪草烟, 土壤, 吸附-脱附

中图分类号 X53

随着农药的广泛使用, 土壤的农药污染也日益严重。土壤受到污染后, 不仅影响作物的正常生长发育, 造成其产量和质量下降, 同时会影响土壤内部生物群变化和物质转化, 从而产生不良的生态效应。另外受污染的土壤是产生地表水、地下水次生污染的潜在污染源。所以农药在土壤中的环境行为已越来越引起人们的关注。其中土壤对农药的吸附-脱附是影响农药在土壤环境中行为和归宿的最主要因素之一。而影响农药在土壤中吸附-脱附的因素主要有二个: 一是土壤理化性质, 二是农药本身的化学结构。土壤对农药吸附-脱附作用, 一般用 Freundlich 或 Langmuir 吸附等温线来描述。不同农药在不同土壤的吸附机理并不完全相同, 通常吸附机理有离子交换吸附、氢键吸附、电荷转移吸附、共价键吸附、范德华力吸附、配体交换吸附、疏水吸附等^[1]。

咪草烟 [5-乙基-2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代-咪唑啉-2-基)-3-吡啶酸] 是美国 Cyanamid 公司 80 年代开发的咪唑啉酮系列除草剂之一, 广泛用于豆科作物除草, 属支链型氨基酸合成抑制剂, 它可以阻止乙酰羟酸合成酶的作用, 从而阻碍蛋白质合成, 达到除草的目的^[2]。本文研究了除草剂咪草烟在六种不同土壤中的滞留 (吸附、脱附) 过程, 并利用红外光谱仪及 X 衍射技术, 研究了咪草烟与土壤中广泛存在的蒙脱石族粘土矿物的作用机理, 为该除草剂的推广使用, 认识其环境安全性, 提供理论依据。

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号 39670420)

收稿日期: 1997-07-20; 收到修改日期: 1998-03-20

1 理论基础

在定量研究吸附过程时,通常采用 Freundlich 吸附等温线来描述^[3,4]。其平衡方程为:

$$C_s = K_f C_e^{1/n} \quad \text{或} \quad \lg C_s = \lg K_f + 1/n \lg C_e \quad (1)$$

其中, C_s 为土壤对污染物的吸附量 ($\mu\text{mol} / \text{kg}$); C_e 为平衡吸附时液相中污染物的浓度 ($\mu\text{mol} / \text{L}$); K_f, n 为特征常数。

脱附等温线一般也用 Freundlich 线来描述,但它常落后于吸附线,这是由于吸附质在吸附剂表面除了发生物理吸附作用外,它们之间某些官能团还能发生键合而产生化学吸附,化学吸附往往是不可逆的,以至于吸附质不易脱附。由于 Freundlich 线是用来拟合吸附量与吸附平衡浓度的关系,所以用它来描述脱附时,常用脱附后残余吸附量的数据来拟合从而间接表达脱附情况。

2 实验部分

2.1 试验材料

咪草烟试验品 (99.3%), 由美国氰胺公司提供, 无色晶体, 水中溶解度 $1.3\text{mg} / \text{L}$ (15°C)。乙腈为 HPLC 级, 其余化学试剂均为分析纯试剂。

2.2 仪器及设备

高效液相色谱仪 (HPLC), Waters 510 型, 配 Waters 490 可程序化紫外可见光检测器。控制及数据处理由 Baseline 810 软件在 NEC APCIV 微机上进行。色谱柱为 Waters μ Bondpak C_{18} (10μ) $\phi 4 \times 300\text{mm}$ 分析柱; 流动相: 乙腈 / 水 70 / 30 (V / V), 由 H_3PO_4 调 pH 至 2.5~3.0, 流量 $1\text{ml} / \text{min}$; 检测波长 230nm , 该条件下咪草烟的保留时间为 3.87min 。在所需浓度范围内, 三次测定的标准差 $\leq \pm 4.5\%$, 分析方法的灵敏度和准确度均能满足要求。

X-衍射仪为 Philips—PW1730 型, 由 Olivetti M—20 微机控制使用 $\text{C}_0\text{K}\alpha$ 射线; FT—IR—205 型傅里叶红外光谱仪, 由美国 Nicolet 公司生产; 离心机为 J2—21, 由美国 Beckman 公司生产。

2.3 供试土壤及粘土矿

土壤取自浙江省杭州、余杭、安吉、德清等市县, 六种试验土壤按理化性质差别较大选择, 其理化性质见表 1。

试验用粘土矿, 以美国怀俄明 World's Natural Science Establishment 提供的蒙脱石 (Montmorillonite) 进行。处理方法见文献 [6]。

2.4 吸附-脱附实验方法

5.0g 干燥的土壤样 ($< 1.0\text{mm}$), 加 20ml 一定浓度 (C_{i0}) 的咪草烟水溶液于 50ml 的聚乙烯离心管中, 在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 环境中机械振摇 24h 后, 以 $20000\text{r} / \text{min}$ 离心 15min, 准确取出 5.00ml 上层清液, 由 HPLC 测定得浓度为 C_{i1} ; 在离心管中准确添加 5.00ml 蒸馏水, 机械振摇 24h, 再经离心, 取上层清液 5.00ml 测定浓度 C_{i2} ; 再在离心管中添加 5.00ml 蒸馏水, 依次进行。吸附量 (C_{si}) 和残余量 (C_{sj}) 可分别按下式计算:

$$C_{si} = (C_{i0} - C_{i1}) \times 20 / 5, \quad (i \text{ 为起始浓度代号}) \quad (2)$$

$$C_{sj} = C_{sj-1} - 4C_{sj} + 3C_{sj-1}, \quad (j = 1, 2, 3, \dots; C_{s0} = C_{si}; j \text{ 为稀释法脱附的次数}) \quad (3)$$

表1 供试土壤的部分理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils

土壤 Soil	有机质 O.M. (g/ kg)	粘粒 Clay (%)	砂粒 Sand (%)	粉粒 Silt (%)	水分 Water (%)	pH (H ₂ O)	阳离子交换量 CEC ¹⁾ cmol(+)/ kg
1	14.3	23.63	32.56	38.72	3.25	7.40	17.92
2	14.5	10.77	48.56	36.83	2.22	6.28	7.68
3	24.0	9.10	70.10	16.80	1.40	5.24	4.33
4	55.1	2.06	67.85	23.55	2.22	4.72	9.48
5	160.0	14.60	32.90	26.20	9.50	6.05	17.62
6	256.0	30.68	5.09	24.86	12.48	4.43	53.32

1) 测定方法见文献[5].

2.5 红外光谱测定

先按文献[6]制备 Na⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Al³⁺等单离子饱和的蒙脱石,然后制成自载膜,测与咪草烟作用前后的 FT-IR 差谱,具体实验方法见文献[7].

3 结果与讨论

3.1 土壤上的吸附过程

实验结果表明,咪草烟在六类土壤上吸附均能很好地符合 Freundlich 方程,所得有关参数见表 2.

表2 咪草烟在六类土壤上吸附的 Freundlich 方程参数

Table 2 Parameters of the Freundlich equation for imazethapyr adsorption on six different soils

土壤 Soil	有机碳含量(%) OC%	K_f $\mu\text{mol}^{1-n}\text{L}^n / \text{kg}$	$1/n$	r^2	$k_{\infty}^{(1)}$
1	0.83	1.67	0.78	0.956	201
2	0.84	3.47	0.55	0.991	413
3	1.39	0.47	0.80	0.995	341
4	3.20	14.56	0.50	0.995	455
5	9.28	1.39	0.77	0.997	15
6	14.85	31.48	0.63	0.993	212

1) $K_{\infty} = 100K_f / \text{OC}\%$

由表 2 可见咪草烟在六类土壤上的吸附容量(K_f 值)差别较大。 K_f 值大,意味着咪草烟在该土壤上的吸附能力越强,流动性越弱。一般认为对离子型农药的吸附,土壤的 pH 值、有机质和粘土矿是最主要的影响因素,而对于非离子型有机物,由于疏水键和范德华力的作用,土壤有机质就更显重要。咪草烟属于离子型农药,六种土对它吸附的 K_f 值依次为: $6 > 4 > 2 > 1 > 5 > 3$, 其中 6 号土为森林土具有很高的有机质含量,其 K_f 值又明显大于其它土壤,说明对咪草烟的吸附,土壤有机质是最重要影响因素之一。 K_{∞} 大小可以反映

除有机质外的土壤其它因素对农药吸附的影响情况。从六种土壤的不同 K_{oc} 可以明显看出,它们之间 K_{oc} 的相对差别小于 K_f 的差别,这进一步说明土壤有机质对咪草烟的吸附起主要作用。

另外,从表 2 实验结果发现,土壤的粘粒对咪草烟在土壤上的吸附也有一定的影响,如土壤 1 尽管有机质含量最小,但是其 K_f 值并不是最小,这主要与其所含较高的粘粒有关,咪草烟与粘粒的作用机理见后。

图 1 绘制了各个土壤在不同 pH 值下,咪草烟吸附量的变化曲线。从中可以明显发现,当 pH 值升高,吸附量 C_s 显著下降,这表明咪草烟在酸性土壤中易吸附,而在中性、碱性土壤中,咪草烟吸附量相对较小,流动性较大,故在此类土壤中施药时应注意用量,否则将会对水体产生一定的污染。

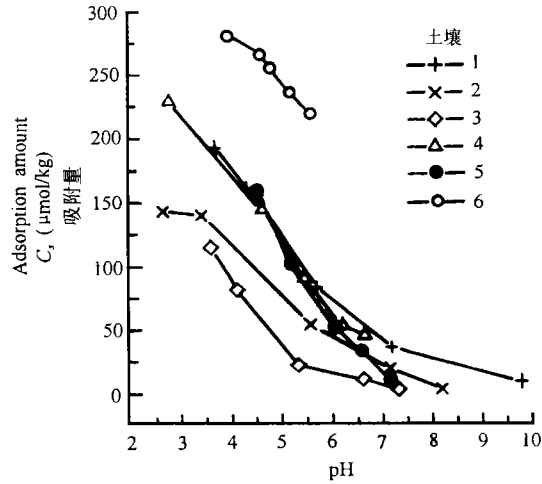


图1 土壤 pH 值对咪草烟吸附的影响

Fig.1 Effect of pH on the adsorption of imazethapyr on six soils

为达到药效,需提高用量。

性土壤中,咪草烟吸附量相对较小,流动性较大,故在此类土壤中施药时应注意用量,否则将会对水体产生一定的污染。

3.2 脱附过程

按 2.4 所述方法选三种土壤上进行咪草烟脱附研究,所得吸附与脱附等温线见图 2,其结果能较好符合 Freundlich 方程, Freundlich 参数见表 3。表 3 显示:咪草烟在三类土壤上脱附过程的 Freundlich 常数 (K_{des}) 多数大于吸附过程的 Freundlich 常数 (K_f),表明咪草烟在土壤上的吸附除物理吸附外,还存在化学吸附。有机质含量越高,土壤中能与咪草烟发生键合的官能团越多,化学吸附越强烈,农药的可用性将降低。所以咪草烟在有机质较高的土壤上使用时,

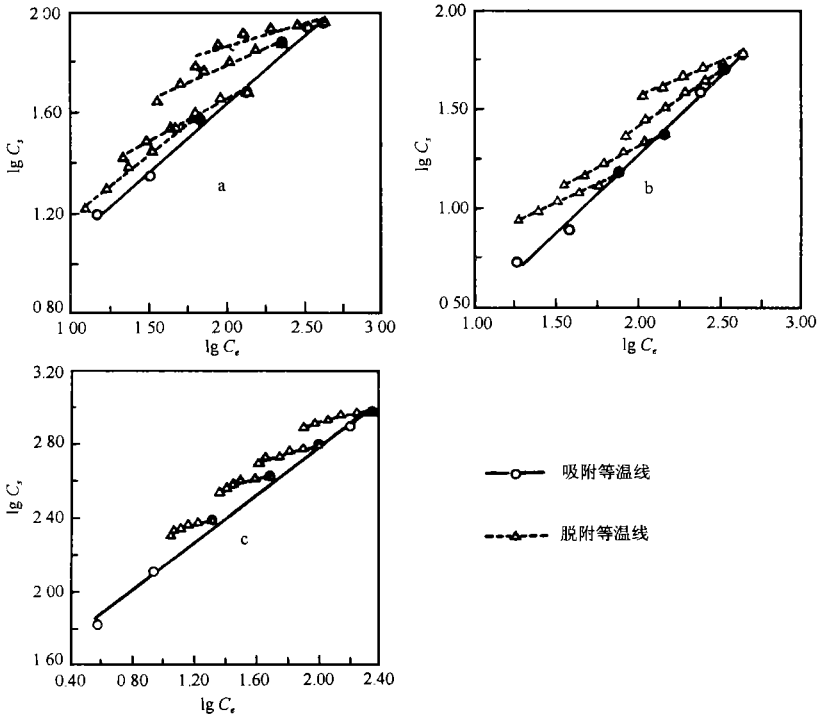
表3 咪草烟在三种土壤上的 Freundlich 脱附参数

Table 3 Parameters of the equation for imazethapyr desorption on three soils

C_i (μmol)	土壤2 Soil2			土壤3 Soil3			土壤6 Soil6		
	K_{des}	$1/n$	r^2	K_{des}	$1/n$	r^2	K_{des}	$1/n$	r^2
20	1.806	0.818	0.965	0.865	0.650	0.955	37.32	0.447	0.855
40	2.351	0.649	0.983	1.439	0.458	0.855	66.76	0.306	0.852
80	4.87	0.497	0.984	2.833	0.383	0.993	108.57	0.269	0.884
150	9.70	0.335	0.983	2.788	0.434	0.994	157.87	0.251	0.891
250	16.97	0.281	0.961	1.561	0.588	0.999	209.85	0.231	0.964
350	22.40	0.247	0.891	1.904	0.567	0.995	269.41	0.210	0.966

3.3 咪草烟与粘土矿作用机理研究

3.3.1 红外谱图分析 咪草烟与 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 等单离子饱和蒙脱石作用后

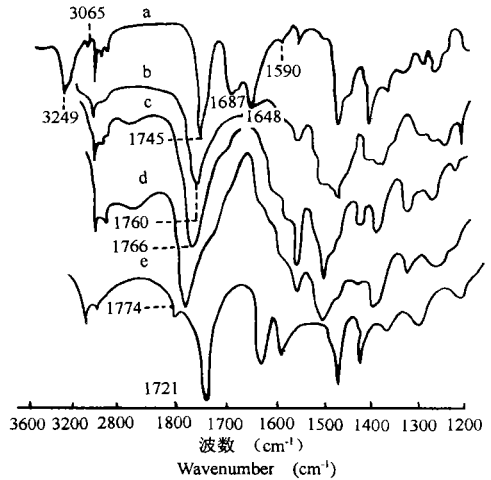


a-土壤2, b-土壤3, c-土壤6;

图2 咪草烟在三种土壤上的吸附-脱附线

Fig.2 Adsorption-desorption isotherms for the herbicide imazethapyr on three soils

及咪草烟标准品的红外光谱如图3。从图3可以看出,在咪草烟标准品中出现的 V_{N-H} 峰 (3249cm^{-1})消失了,说明单离子饱和蒙脱石其金属离子与咪草烟的仲酰胺的N原子键合了(如图4-a)。另外, Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} 单离子饱和蒙脱石与咪草烟作用后的红外光谱图显示,咪草烟的酰羰基伸缩振动峰 (1745cm^{-1})向高波数方向(蓝移),进一步说明了仲酰胺N原子与蒙脱石中的 Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} 发生了键合,从而使N原子-I效应增加,酰羰基键变强从而使其发生蓝移,金属离子与N原子的键合能力次序为: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, 所以波数呈同样规律向左移;但 Cu^{2+} 饱和蒙脱石与咪草烟作用后,其酰羰基伸缩振动峰向低波数方向(红移),这是因为咪草烟酰羰基 ($-\text{CO}-$) 的氧原子也与 Cu^{2+} 发生配位(如图4-b),消弱了羰基碳氧



a-咪草烟标准品, b- Na^+ 饱和蒙脱石与咪草烟, c- Ca^{2+} 饱和蒙脱石与咪草烟, d- Al^{3+} 饱和蒙脱石与咪草烟, e- Cu^{2+} 饱和蒙脱石与咪草烟

图3 咪草烟与蒙脱石作用后的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of homoionic clays treated with imazethapyr

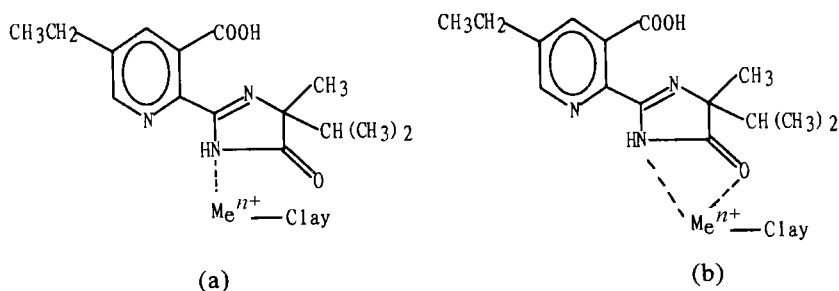


图4 咪草烟与蒙脱石作用后的键合机理

Fig.4 Proposed mechanism for interaction of imazethapyr with homoionic bentonites

之间的作用力,使其伸缩振动能下降,在红外谱图上表示为红移。

3.3.2 粉末X-衍射分析 咪草烟与蒙脱石作用后,在室温下(25℃)放置 24h 和 120℃ 放置 1h,由 X 衍射测得 d(001)晶面距(见表 4)。

表 4 咪草烟处理前后蒙脱石的层间距(单位: 10^{-10} m)Table 4 d(001) values for homoionic bentonites untreated and treated with imazethapyr (10^{-10} m)

阳离子 Cation	未处理 Untreated		经处理 Treated	
	25℃	120℃	25℃	120℃
Na ⁺	12.3	10.3	12.5	12.9
Ca ²⁺	14.5	12.1	14.3	13.5
Cu ²⁺	13.0	12.0	14.8	13.6
Al ³⁺	15.2	12.3	14.9	13.7

从表可以看出,室温下的蒙脱石在处理前后变化规律不明显,而经 120℃ 处理过的蒙脱石 d(001)晶面均显著增大。这表明咪草烟与蒙脱石的作用除产生表面作用外,它还进入蒙脱石内层,产生内层键合。

4 结 语

1. 咪草烟在土壤中的吸附-脱附与土壤理化性质有关,土壤有机质、粘粒含量及土壤 pH 值是影响土壤对咪草烟吸附的主要因素。吸附等温线可以用 Freundlich 方程表示。

2. 咪草烟在土壤上吸附后,母体脱附不易,说明土壤对咪草烟吸附除了物理作用外,还有化学键合,脱附过程亦可满足 Freundlich 方程。

3. 通过研究咪草烟与单离子饱和的蒙脱石作用,发现土壤中的金属离子能与咪草烟仲酰胺的 N 原子、酰基的 O 原子发生配位;另外它还可以进入蒙脱石的内层,发生键合。

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, 1996, 16: 25—30

2. 刘乾开主编. 新编农药使用手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1993. 402—404
3. Saroja R, Krishna M, Rao P C. Sorption and desorption of atrazine on four soils of Hyderabad. *Water, Air and Soil Pollution*, 1988, 40: 177—184
4. Martin A L. Sorption-desorption kinetics of alachor in surface soil form tow soybean tillage systems. *J. Environ. Qual.*, 1992, 21: 558—566
5. Hendershot W H, Duquette M A. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. J. Amer.*, 1986, 50: 605—608
6. Liu W P, Pusino A, Fang Z et al. Adsorption of herbicide triclopyr on homoionic clays. *J. Environ. Sci.*, 1995, 7: 385—390
7. 刘维屏, 王俱全, 方卓. 新农药环境化学行为研究: 除草剂绿草定在土壤-水环境中的吸附和光解. *中国环境科学*, 1995, 15: 311—315

ADSORPTION-DESORPTION PROCESS AND INTERACTION MECHANISM OF HERBICIDE IMAZETHAPYR WITH SOILS

Liu Wei-ping Zheng Wei Xuan Ri-cheng Wang Qi-quan

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Summary

The adsorption and desorption of the herbicide imazethapyr, (RS)-5-ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinic acid, on various soils were studied. Adsorption isotherms conformed to Freundlich equation. The K_f values increased with increasing organic carbon content of the soils. On the other hand, the behavior of imazethapyr in the soil is strongly affected by pH and clay content. As pH decreased, imazethapyr was more strongly absorbed, reducing its mobility and plant availability. Desorption isotherms also conformed to Freundlich equation, but K_{des} values were higher than those of adsorption and increased with increase in the concentration of initially adsorbed imazethapyr. Through preparing the homoionic Na^+ -, Ca^{2+} -, Cu^{2+} -, and Al^{3+} -saturated clay self-carrier membrane and using FT-IR, we studied the interaction mechanism of imazethapyr with the clay mineral. The results of X-ray diffraction also revealed that imazethapyr can enter the inner layer of bentonites and form complexes with the interlayer cations.

Key words Imazethapyr, Adsorption, Desorption, Soil