

# 乙草胺和异丙甲草胺在土壤中吸附的研究\*

王琪全 刘维屏

(浙江大学环境与资源化学研究所, 杭州 310027)

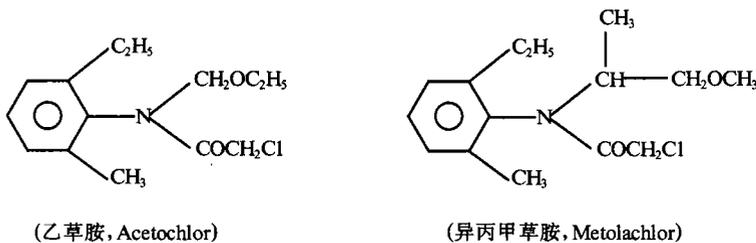
**摘 要** 本文研究比较了乙草胺和异丙甲草胺在 6 种土壤中的吸附, 采用 Freundlich 方程对其吸附等温线进行描述, 对 Freundlich 方程吸附常数  $K_{af}$  和  $1/n$  的乘积与土壤理化性质的相关性进行了分析, 并探讨乙草胺和异丙甲草胺在腐殖酸上的吸附机理。结果表明, 乙草胺和异丙甲草胺在土壤中的吸附主要受土壤有机质支配, 有机质含量越高越有利于这两种除草剂在土壤上的吸附。异丙甲草胺在土壤中的吸附明显弱于乙草胺。氢键是乙草胺和异丙甲草胺在腐殖酸上吸附时的共同机理, 乙草胺还可以和腐殖酸之间发生电荷转移作用。

**关键词** 乙草胺, 异丙甲草胺, 土壤, 腐殖酸, 吸附

**中图分类号** X53

吸附和脱附是农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素<sup>[1]</sup>, 它影响决定农药最终归宿的其它一些过程, 如化学降解、生物降解、挥发、植物的吸收、在土壤中的沥滤和对地下水的污染<sup>[2]</sup>。对农药在土壤中吸附、脱附的研究具有重要意义, 它不仅指导农药的使用, 避免对后茬植物的影响, 而且可以为新农药的合成、降低农药的施用量、减少环境污染提供科学依据。

酰胺类除草剂是目前国内外广泛使用的芽前除草剂<sup>[3,4]</sup>, 对酰胺类除草剂在土壤中吸附、脱附的研究已有报道<sup>[5-7]</sup>, 但由于各研究者实验所使用的土壤、研究方法和实验条件的差异, 很难对各种酰胺类除草剂在土壤中的吸附、脱附特性进行比较。乙草胺、异丙甲草胺是两种常见的酰胺类除草剂, 其分子结构式分别为:



本文以这两种除草剂为研究对象, 比较了它们在 6 种不同土壤中吸附, 对影响吸附的支配因素和吸附机理进行了探讨。

\* 国家自然科学基金资助项目 (39670420)

收稿日期: 1998-10-10; 收到修改稿日期: 1999-03-15

# 1 材料和方法

## 1.1 实验材料

乙草胺、异丙甲草胺分别由杭州农药厂、中国水稻研究所提供,经实验室进一步提纯,纯度分别为97%、98%。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。实验所使用的 6 种土壤分别取自浙江省各地,其理化性质测定结果列于表 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 $\mu$  20cm 柱,流动相流速为 1.0ml/min。对于乙草胺的分析,检测波长为 220nm,流动相为  $V(\text{甲醇})/V(\text{水}) = 75/25$ ,此条件下乙草胺的保留时间为 5.00min;对于异丙甲草胺的分析,检测波长为 230nm,流动相为  $V(\text{甲醇})/V(\text{水}) = 70/30$ ,此条件下异丙甲草胺的保留时间为 6.50min。

Shimadzu IR-470 红外光谱仪; JES-FEXG 顺磁共振波谱仪; 上海南汇农机厂生产的国际型振荡器; 上海安亭科学仪器厂生产的 TGL-16B 高速离心机。

表1 6种土壤的理化性质

Table 1 Selected physical and chemical properties of soils investigated

土壤编号 No. of soils	土壤类别 Type of soils	有机质 O.M. (g/kg)	pH ( $V(\text{soil})$ : $V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ )	粘粒 Clay (g/kg)	粉粒 Silt (g/kg)	砂粒 Sand (g/kg)	水分 $\text{H}_2\text{O}$ (g/kg)	CEC ( $\text{cmol}(+)$ /kg)
1	水稻土	40	7.67	378	482	61	39	30.0
2	山地红壤	6.4	4.14	493	310	156	35	15.7
3	水稻土	34	6.66	206	436	304	20	12.3
4	水稻土	28	4.79	254	408	293	17	6.4
5	山地黄壤	38	4.61	237	346	358	21	10.9
6	盐土	7.1	8.42	97	838	44	14	8.8

## 1.3 吸附实验

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, 在室温 ( $15 \pm 5^\circ\text{C}$ ) 条件下机械振摇 24h 后, 以 12000r/min 离心分离 15min。取上层清液经 0.45 $\mu\text{m}$  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 ( $\mu\text{mol}/\text{kg}$ );  $C_i$  为除草剂初始浓度 ( $\mu\text{mol}/\text{L}$ );  $C_e$  为吸附平衡时水相中除草剂的浓度 ( $\mu\text{mol}/\text{L}$ )。

## 1.4 吸附机理研究方法

采用文献 [8] 报道的提取步骤, 从土壤 1 中提取腐殖酸, 并采用 HCl-HF 混酸处理。按照文献 [7] 的方法, 称取 60mg 制得的腐殖酸, 分别加入装有 100ml 200mg/L 的乙草胺、异丙甲草胺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-腐殖酸作用物, 再用 50ml 200mg/L 除草剂水溶液重复处理 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 腐殖酸和除草剂-腐殖酸作用物,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 腐殖酸和除草剂-腐殖酸作用物,装入样品管,在顺磁共振波谱仪上采用 100kHz 调频频率和 9.236GHz 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 乙草胺、异丙甲草胺在土壤上的吸附等温线

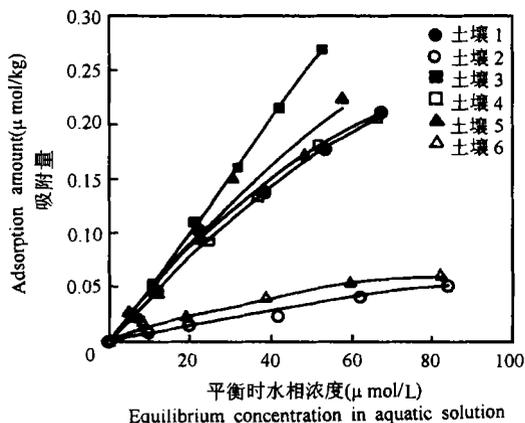


图1 乙草胺的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of acetochlor

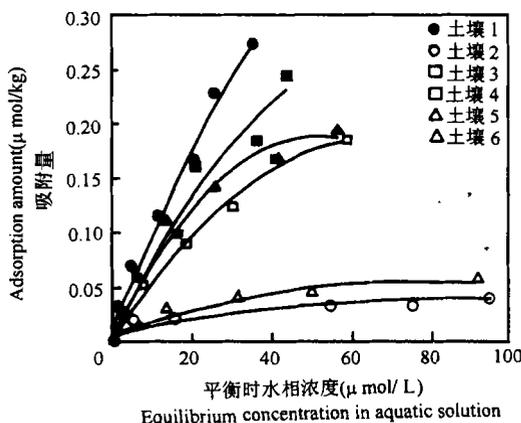


图2 异丙甲草胺的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of metolachlor

图 1 和图 2 分别是乙草胺、异丙甲草胺的吸附等温线。由图可以看出,乙草胺和异丙甲草胺在试验的 6 种土壤上的吸附等温线均为 L 型,这说明土壤对这两种除草剂的亲合性都强于对水的亲合性<sup>[5]</sup>。农药在土壤中的吸附一般采用 Freundlich 方程描述<sup>[2,5]</sup>,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 ( $\mu\text{mol}/\text{kg}$ )、吸附平衡时水相中的浓度 ( $\mu\text{mol}/\text{L}$ ),  $K_{af}$  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,乙草胺、异丙甲草胺在 6 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。从表中所列数据看,乙草胺的  $K_{af}$  值普遍大于相应的异丙甲草胺的  $K_{af}$  值,而异丙甲草胺的 Freundlich 方程拟合常数  $1/n$  普遍大于乙草胺相应的  $1/n$  值。这反映出在低浓度 ( $C_e \leq 1\mu\text{mol}/\text{L}$ ) 时,土壤对乙草胺的吸附能力强于异丙甲草胺。

许多研究者<sup>[6,9]</sup>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。但  $K_{af}$  值只能部分反映低浓度范围内 ( $C_e \leq 1\mu\text{mol}/\text{L}$ ) 的吸附情况,要较为全面地反映和比较农药在较大浓度范围内的吸附情况,应当引入 Freundlich 方程另一常数  $1/n$  进行考虑。本文采用  $K_{af}$  和  $(1/n)$  的乘积与土壤的理化特性(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,结果表明乙草胺和异丙甲草胺的  $K_{af}(1/n)$  值与土壤有机质含量有较好的线性相关性,6 点回归的相关系数

表2 乙草胺、异丙甲草胺Freundlich方程拟合结果

Table 2 Freundlich equation regression results of acetochlor and metolachlor

土壤编号 No. of soils	乙草胺(Acetochlor)			异丙甲草胺(Metolachlor)		
	吸附常数 $K_{af}$	拟合系数 $1/n$	拟合相关系数 $r$	吸附常数 $K_{af}$	拟合系数 $1/n$	拟合相关系数 $r$
1	0.0191	0.732	0.996	0.00683	0.836	0.982
2	0.0133	0.215	0.954	0.00158	0.774	0.980
3	0.0135	0.753	0.989	0.00397	1.070	0.998
4	0.0125	0.675	0.995	0.00393	0.966	0.994
5	0.0154	0.657	0.973	0.00630	0.877	0.992
6	0.0073	0.465	0.960	0.00395	0.636	0.985

$r$  分别为 0.967 和 0.956, 相关性方程为:

$$K_{af}(1/n) = 0.001125 + 0.000275(O.M.) \quad (\text{乙草胺})$$

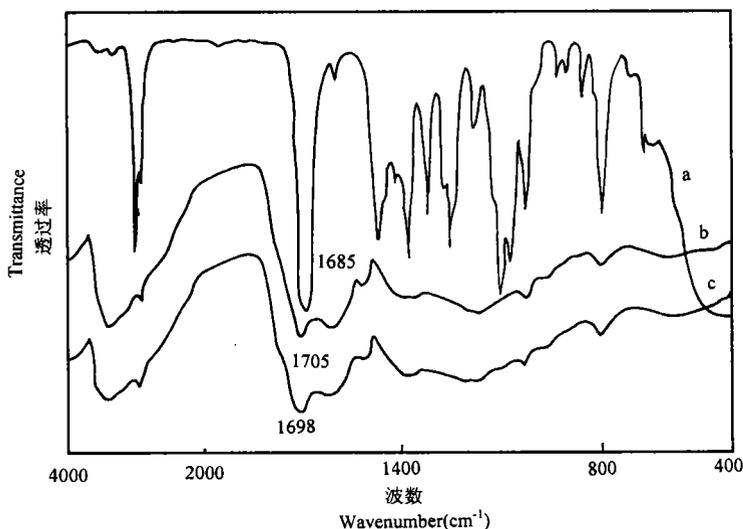
$$K_{af}(1/n) = 0.001026 + 0.000110(O.M.) \quad (\text{异丙甲草胺})$$

式中 O.M. 为土壤有机质含量(g/kg)。

从  $K_{af}(1/n)$  与土壤理化性质的相关性看, 乙草胺和异丙甲草胺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两种除草剂在土壤上的吸附。两方程相比可知, 异丙甲草胺在土壤中的吸附明显弱于乙草胺。

## 2.2 乙草胺、异丙甲草胺的吸附机理

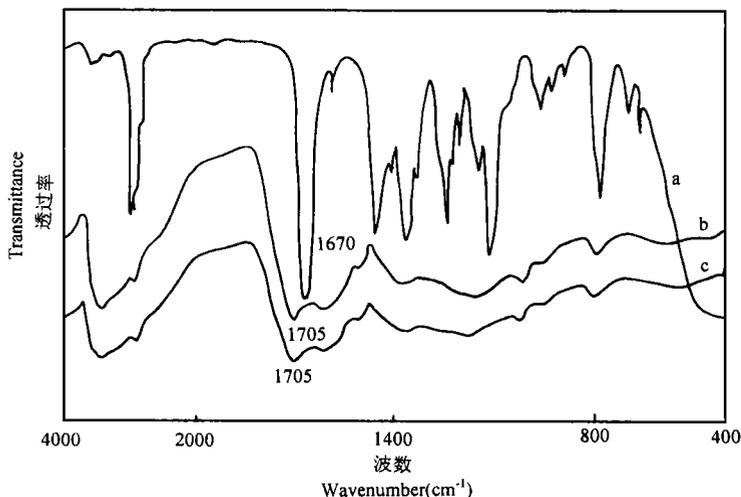
腐殖酸是土壤有机质中最主要的活性组份, 红外光谱 IR 和顺磁共振谱 ESR 是研究农药在腐殖酸上吸附机理的两种常用手段。图 3 和图 4 分别是乙草胺、异丙甲草胺与腐殖酸及其作用物的 IR 光谱。从图中峰形、强度和位置的变化看, 腐殖酸与乙草胺作用后的一个



a) 乙草胺 b) 腐殖酸 c) 乙草胺-腐殖酸作用物

图3 乙草胺、腐殖酸及其作用物的IR光谱

Fig.3 IR spectra of acetochlor, humic acid and their complex



a) 异丙甲草胺 b) 腐殖酸 c) 异丙甲草胺-腐殖酸作用物

图4 异丙甲草胺、腐殖酸及其作用物的IR光谱

Fig.4 IR spectra of metolachlor, humic acid and their complex

明显变化是腐殖酸的  $C=O$  伸展振动吸收峰明显位置下移;与异丙甲草胺作用后的一个明显变化是腐殖酸的  $C=O$  伸展振动吸收峰明显变宽,这些变化可能是由于吸附在腐殖酸上的乙草胺、异丙甲草胺  $C=O$  伸展振动吸收峰 ( $1685, 1670\text{cm}^{-1}$ ) 干扰所致。另一个明显变化是作用后腐殖酸  $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$  的醇、酚、酸的  $C-O$ 、 $O-H$  变形振动吸收峰相对减弱,这说明腐殖酸表面的醇、酚、酸羟基与乙草胺和异丙甲草胺发生了氢键作用<sup>[10]</sup>。

表3是腐殖酸及腐殖酸与乙草胺、异丙甲草胺作用物的 ESR 测试结果。结果表明,腐殖酸与乙草胺、异丙甲草胺作用前后,其 ESR 光谱分裂因子  $g$  均为 2.003,这说明腐殖酸在作用前后,其自由基种类没有发生变化。当腐殖酸与富含电子的杂环类或含杂原子的农药分子作用时,通常缺电子的腐殖酸醌类物质与农药分子会发生电荷转移,自由基浓度的上升是判定电荷转移机理形成的重要依据<sup>[10,11]</sup>。乙草胺和异丙甲草胺本身无 ESR 信号,从表3所列数据看,腐殖酸与异丙甲草胺作用后,自由基浓度几乎没有发生变化;而与乙草胺作用后,自由基浓度上升了 23%。这说明吸附的乙草胺与腐殖酸之间发生了电荷转移,而异丙甲草胺不能和腐殖酸之间发生电荷转移,电荷转移机理的形成无疑将加大乙草胺在腐殖酸上的吸附。这与乙草胺、异丙甲草胺在土壤吸附试验及相关性分析中所表现

表3 腐殖酸及其作用物的ESR参数

Table 3 ESR parameters of humic acid and its complex

样品名称 Name of sample	自由基浓度 Free radical concentration (sp/g $\times 10^{-16}$ )	光谱分裂因子 Spectroscopic splitting factor
腐殖酸	2.071	2.003
腐殖酸-乙草胺	2.540	2.003
腐殖酸-异丙甲草胺	2.039	2.003

出的吸附强弱上的差异是一致的。

乙草胺与异丙甲草胺在结构上十分相似,差别仅在于乙草胺的一个酰胺 N 取代基为  $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  (乙氧基甲基),而异丙甲草胺相应取代基为  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$  (1-甲氧基异丙基)。造成乙草胺与异丙甲草胺在电荷转移机理形成上差异的原因应与其不同的取代基有关。从其红外光谱看,乙草胺的酰胺  $\text{C}=\text{O}$  伸展振动吸收峰位置 ( $1685\text{cm}^{-1}$ ) 高于异丙甲草胺 ( $1670\text{cm}^{-1}$ ),这是由于 1-甲氧基异丙基的位阻作用,使异丙甲草胺中的酰胺  $\text{C}=\text{O}$  与苯环、酰胺 N 原子不能共面,而使它的共轭程度弱于乙草胺<sup>[12]</sup>。由于异丙甲草胺分子的共面性差,减弱了它的共轭性,也减弱了它提供电子的能力,使其不易和腐殖酸之间发生电荷转移。

### 3 结 论

1. 乙草胺和异丙甲草胺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两种除草剂在土壤上的吸附。异丙甲草胺在土壤中的吸附明显弱于乙草胺。

2. 乙草胺和异丙甲草胺在腐殖酸上吸附时,都可以和腐殖酸的羟基发生氢键。乙草胺还可以和腐殖酸之间发生电荷转移作用。

### 参 考 文 献

1. 刘维屏,季瑾. 吸附、脱附—农药在土壤—水环境中归宿的主要支配因素. 中国环境科学, 1996, 16(1): 25~30
2. Beltran J, Hernandez F, Lopez F 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
3. 王一茹,刘长武,牛成玉等. 丁草胺在水体中光降解和稻田中归趋的研究. 环境科学学报, 1996, 16(4): 475~481
4. Mathew Regi, Khan Shahamat U. Photodegradation of metolachlor in water in presence of soil mineral and organic constituents. J. Agric. Food Chem., 1996, 44:3996~4000
5. Gordon Chesters, Geronimo V Simisiman, Jonathan Levy et al. Environmental fate of alachlor and metolachlor. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, 110:1~74
6. Weber Jerome B, Swain Len R. Sorption of diniconazole and metolachlor by four soils, calcium-organic matter and calcium-montmorillonite. Soil Science, 1993, 156(3):171~177
7. Nicola Senesi, Gennaro Brunetti, Paolo La Cava et al. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and non-amended soils. Soil Science, 1994, 157(3):176~184
8. 侯秉政编. 中国青年论环境. 北京:中国环境科学出版社, 1996, 645~649
9. Mallawatantri A P, McConkey B G, Mulla D J. Characterization of pesticide sorption and degradation in macropore linings and soil horizons of thatuna silt loam. J. Environ. Qual., 1996, 15:227~235
10. 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
11. Nicola Senesi. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. The Science of the Total Environment, 1992, 123/ 124:63~76
12. 董庆年编. 红外光谱法. 北京:石油化学工业出版社, 1977, 155~161

## ADSORPTION OF ACETOCHLOR AND METOLACHLOR ON SOILS

Wang Qi-quan Liu Wei-ping

(Institute of Environmental and Resource Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

### Summary

The adsorption of acetochlor and metolachlor on 6 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  $K_{af}(1/n)$  and the physical and chemical properties of the soils, organic matter content of soils was the dependent factor in the adsorption. The results showed that the adsorption of metolachlor on soils was weaker than that of acetochlor. Hydrogen bonding was found to be the common mechanism in the adsorption of acetochlor and metolachlor. Charge-transfer was the additive mechanism of acetochlor.

**Key words** Acetochlor, Metolachlor, Soil, Humic acid, Adsorption