

扑草净和扑灭通在土壤中吸附及其与色谱热力学函数的相关性*

杨炜春 刘维屏 马云 刘惠君

(浙江大学玉泉校区环境科学研究所, 杭州 310027)

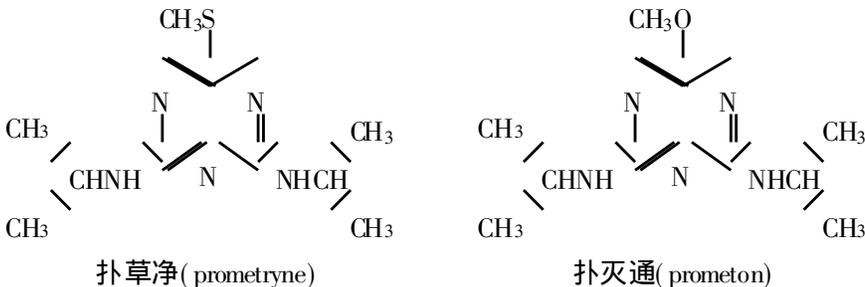
摘要 本研究比较了除草剂扑草净和扑灭通在 6 种土壤中的吸附, 采用 Freundlich 方程对其吸附等温线进行描述, 对 Freundlich 方程吸附常数 K_d 与土壤理化性质的相关性进行了分析, 由于反相高效液相色谱流动相组成与扑草净和扑灭通容量因子成线性关系, 从而测定了扑草净和扑灭通的过量热力学函数 $\Delta\bar{H}^*$, 证明扑草净和扑灭通在土壤中的吸附与 $\Delta\bar{H}^*$ 存在一定的关系, 从而提出 $\Delta\bar{H}^*$ 和 $\Delta\bar{S}^*$ 可作为研究农药性质的重要参数之一。

关键词 扑草净, 扑灭通, 土壤, 吸附, 过量热力学函数

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^[1], 它影响农药最终归宿的其他一些过程, 如化学和生物降解、挥发、植物的吸收、在土壤中的沥滤和对地下水的污染^[2]。对农药在土壤中吸附、脱附的研究, 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。

三氮苯类除草剂是目前国内外广泛使用的选择性内吸收传导型除草剂^[3], 对三氮苯类除草剂在土壤中吸附、脱附的研究已有不少报道^[4-6], 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, 很难对各种三氮苯类除草剂在土壤中的吸附、脱附特性进行比较。扑草净、扑灭通是两种常见的三氮苯类除草剂, 其分子结构式分别为:



本研究对象为这两种除草剂, 比较了它们在 6 种不同土壤中的吸附, 测定了扑草净和扑灭通在液相色谱固定相与流动相分配过程中的过量热力学函数, 并与农药在土壤中吸附能力进行相关分析, 说明由高效液相色谱测定的热力学函数可作为研究农药性质的参数之一。

* 国家自然科学基金资助项目(编号 39670420)

- 通讯联系人

收稿日期: 2000-11-14; 收到修改稿日期: 2000-12-27

1 理论基础

色谱中这样定义,容量因子 k' 与保留时间 T_R 、死时间 T_M 的关系为:

$$k' = \frac{T_R - T_M}{T_M} \quad (1)$$

组分 I 由流动相 m 进入固定相 S 后,偏摩尔过量自由能之差 $\Delta \bar{G}^*$ 为:

$$\Delta \bar{G}^* = -RT \ln k' + RT \ln \frac{n_s}{n_m} \quad (2)$$

式中, R 为气体常数 ($8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 为绝对温度(K), n_s 和 n_m 分别为单位体积固定相和流动相的摩尔数^[7]。在热力学中, $\Delta \bar{G}^*$ 与偏摩尔过量焓变 $\Delta \bar{H}^*$, 熵变 $\Delta \bar{S}^*$ 的关系为:

$$\Delta \bar{G}^* = \Delta \bar{H}^* - T \Delta \bar{S}^* \quad (3)$$

由(2)、(3)得:

$$\ln k' = \frac{-\Delta \bar{H}^*}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}^*}{R} + \ln \frac{n_s}{n_m} \quad (4)$$

$$\lg k' = \frac{-\Delta \bar{H}^*}{2.303RT} + \frac{\Delta \bar{S}^*}{2.303R} + \lg \frac{n_s}{n_m} \quad (5)$$

$$\text{令} \quad A = \frac{-\Delta \bar{H}^*}{2.303R} \quad B = \frac{\Delta \bar{S}^*}{2.303R} + \lg \frac{n_s}{n_m} \quad (6)$$

$$\lg k' = \frac{A}{T} + B \quad (7)$$

测定不同温度下的容量因子,就能测得过量热力学函数 $\Delta \bar{H}^*$ 。

2 材料和方法

2.1 实验材料

扑草净、扑灭通由美国 Chemical Service 公司提供,纯度分别为 99.1%、99%。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。

表 1 6 种土壤的理化性质

Table 1 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 ⁻¹)	pH (V _{soil} :V _{H₂O} =1:1)	粘粒 Clay (g kg ⁻¹)	粉粒 Silt (g kg ⁻¹)	砂粒 Sand (g kg ⁻¹)	水分 H ₂ O (g kg ⁻¹)	CEC (mmol(+) kg ⁻¹)
1	水稻土	6.4	7.67	378	482	61	39	30.0
2	山地红壤	28	4.14	493	310	156	35	15.7
3	水稻土	34	6.66	206	436	304	20	11.8
4	水稻土	40	7.36	254	408	293	19	17.8
5	山地黄壤	2.5	5.23	237	346	358	48	34.6
6	盐碱土	7.1	8.42	97	838	44	14	8.8

2.2 仪器

Spectra-Physics 高效液相色谱仪, 配 Spectra 100 UV-VIS 检测器、Supper 色谱工作站, Waters 色谱柱控温仪, 色谱柱为 YWG C18 10 μ 20cm 柱, 流动相流速为 1.0 ml min⁻¹。对于扑草净和扑灭通的分析, 检测波长均为 220 nm, 流动相均为 V(甲醇)/V(水) = 75/25, 此条件下扑草净的保留时间为 7.73 min; 扑灭通的保留时间为 7.99 min。

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。

2.3 吸附实验

称取 5.00g 风干过筛土样($\phi \leq 1.0$ mm) 于 50 ml 离心管, 加 25.00 ml 一定浓度除草剂水溶液(分别为 10, 20, 40, 60, 80, 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$), 在室温(25 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$) 条件下机械振荡 24h 后, 以 12000r min⁻¹ 离心分离 15 min。取上层清液经 0.45 μm 水系滤膜过滤后, 由 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($\mu\text{mol kg}^{-1}$); C_i 为除草剂初始浓度($\mu\text{mol L}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时水相中除草剂的浓度($\mu\text{mol L}^{-1}$)。

3 结果与讨论

3.1 扑草净、扑灭通在土壤上的吸附等温线

图 1 和图 2 分别是扑草净、扑灭通的吸附等温线。由图可以看出, 扑草净和扑灭通在试验的 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

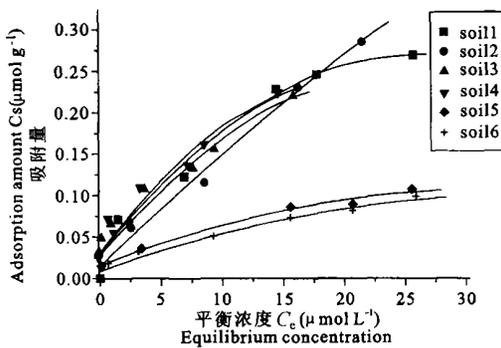


图 1 扑草净的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of prometryne

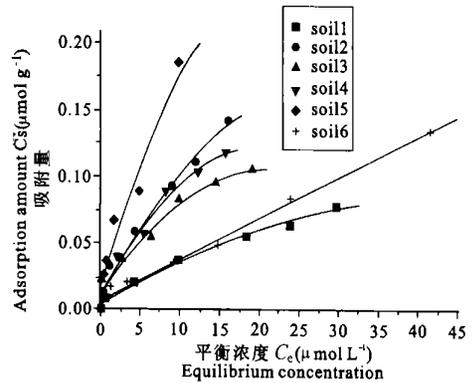


图 2 扑灭通的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of prometon

的亲合性。农药在土壤中的吸附一般采用 Freundlich 方程描述^[2], 即:

$$C_s = K_{af} C_e^{1/n} \quad (8)$$

式中 C_s 、 C_e 分别为农药在土壤上的吸附量($\mu\text{mol kg}^{-1}$)、吸附平衡时水相中的浓度($\mu\text{mol L}^{-1}$), 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, 扑灭通、扑草净在 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, 扑草净的 K_{af} 值一般稍大于相应的扑灭通的 K_{af} 值。这反映出, 土壤对扑草净的吸附能力稍强于扑灭通。土壤 1[#] 和 6[#] 所得 K_{af} 与扑草净的 K_{af} 大于扑灭通 K_{af} 的

规律不符,其原因可能是:对于 1[#] 土而言,从吸附等温线图中可以看出,扑草净在相同 C_e 条件下的 C_s 值均比扑灭通大,这说明对于 1[#] 土而言,扑草净的吸附能力比扑灭通大,然而由于扑灭通的 $1/n$ 比较大,同时两种除草剂的 K_{af} 均小于 0.01,所以 $1/n$ 的大小不同造成了扑灭通的 K_{af} 比扑草净的 K_{af} 大。而 6[#] 土的 K_{af} 也小于 0.01,实验中的误差对于最后结果影响较大。

表 2 扑草净和扑灭通 Freundlich 方程拟合结果

Table 2 Freundlich equation fitting results of prometryne and prometon

土壤编号 No. of soils	扑草净 prometryne			扑灭通 prometon		
	吸附常数 Freundlich constant K_{af}	拟合系数 Fit coefficient $1/n$	拟合相关系数 Correlation coefficient r	吸附常数 Adsorption constant K_{af}	拟合系数 Fit coefficient $1/n$	拟合相关系数 Correlation coefficient r
1	0.00556	0.782	0.990	0.00846	0.866	0.993
2	0.03494	0.641	0.961	0.03268	0.783	0.992
3	0.05208	0.792	0.962	0.03317	0.907	0.948
4	0.07361	0.875	0.985	0.04285	0.934	0.909
5	0.00569	0.672	0.994	0.00439	0.847	0.934
6	0.00246	0.932	0.992	0.00916	0.755	0.946

许多研究者^[6, 8, 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他土壤中的吸附情况。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,结果表明扑草净和扑灭通的 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 0.974、0.994,相关性方程为:

$$K_{af} = 0.00577 + 0.01771C_{O.M.} \quad (\text{扑草净})$$

$$K_{af} = 0.00213 + 0.01001C_{O.M.} \quad (\text{扑灭通})$$

式中 $C_{O.M.}$ 为土壤有机质含量 ($g\ kg^{-1}$)。

从 K_{af} 与土壤理化性质的相关性看,扑草净和扑灭通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,扑灭通在土壤中的吸附弱于扑草净。

3.2 流动相比与容量因子的关系

表 3 为不同除草剂在不同流动相 (CH_3OH/H_2O) 配比 $C_W(V/V)$ 下的 $\lg k'$ 值。根据方程(2),测量死时间和保留时间即可得到容量因子 k' 。

表 3 不同流动相配比除草剂的容量因子 $\lg k'$ (柱温 303.15K)Table 3 $\lg k'$ of herbicide in mobile phase of different compositions(303.15K)

除草剂 Pesticide	不同 $C_M(V/V)$ 下的 $\lg k'$ 值($\lg k'$ of herbicide in different compositions)					相关系数 Correlation coefficient	标准偏差 Standard deviations
	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7		
扑草净	0.552	0.729	0.913	1.009	1.286	0.991	0.044
扑灭通	0.515	0.682	0.849	1.029	1.201	0.999	0.005

从表 3 中可以看出, 结果表明 $\lg k'$ 与流动相中水组成 C_W 成线性关系, 相关系数接近 1。这也就是说, 在不同流动相配比下测得的过量热力学函数与流动相配比也线性相关。

3.3 柱温与容量因子的关系

表 4 为不同除草剂的不同柱温下的 $\lg k'$ 值。结果表明在 303.15~333.15K 间 $\lg k'$ 与 $1/T$ 成线性关系。

表 4 不同柱温下除草剂的容量因子 $\lg k'$ Table 4 $\lg k'$ of herbicide at different column temperatures

除草剂 Pesticide	不同柱温下的 $\lg k'$ 值($\lg k'$ of herbicide in different column temperature)						相关系数 Correlation coefficient	标准偏差 Standard deviation
	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	333.15		
扑草净	0.729	0.712	0.652	0.621	0.605	0.576	0.971	0.016
扑灭通	0.682	0.659	0.648	0.627	0.612	0.591	0.994	0.004

用 $\lg k'$ 对 $1/T$ 作图, 得到的直线的斜率即可求得 $\overline{\Delta H}^*$, 而 $\overline{\Delta S}^*$ 与截距成正比。计算结果为: 扑草净 $\overline{\Delta H}^* = -10.561 \text{ kJ mol}^{-1}$; 扑灭通 $\overline{\Delta H}^* = -5.770 \text{ kJ mol}^{-1}$; 扑灭通的 $\overline{\Delta S}^*$ 小于扑草净。

3.4 土壤吸附与过量热力学函数的关系

3.4.1 过量热力学熵变 有机化合物同系物中, 分子骨架上的取代基大小, 是影响其物理化学性质的关键因素。样品分子在流动相与固定相之间进行平衡分配, 取决于供试物分子与流动相及固定相间的两种作用力大小。由方程(6)得:

$$\overline{\Delta S}^* = 2.303RB - R \ln \frac{n_s}{n_m} \quad (9)$$

由于 $\ln(n_s/n_m)$ 是常数, 因此 $\overline{\Delta S}^*$ 与 B 成线性关系。所以过量热力学熵 $\overline{\Delta S}^*$ 可认为是体积因子, 它随着农药分子量的增大及复杂化而绝对值增大。由于扑灭通的 $\overline{\Delta S}^*$ 小于扑草净, 意味着扑灭通的分子体积比扑草净小。而从扑灭通和扑草净的分子式中可以看出两者的区别在于三氮苯环上扑灭通为 O 醚, 而扑草净为 S 醚, 所以扑草净的分子应该比扑灭通大。因此在研究除草剂的除草机理及对环境微生物的影响时, 过量热力学熵变可以作为重要参数之一。

3.4.2 过量热力学焓变 扑草净在土壤中的吸附能力一般比扑灭通要大, 与 $\overline{\Delta H}^*$ 大小趋势相同。而 $\overline{\Delta H}^*$ 为能量因子, 它的大小决定农药与土壤的亲合力的大小, 所以由高效液相色谱测定的过量热力学焓变, 可以作为农药定量构效关系研究的重要参数之一。

4 结 论

1. 扑草净和扑灭通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。扑灭通在土壤中的吸附弱于扑草净。
2. 在不同流动相配比下测得的过量热力学函数与流动相配比线性相关。
3. 扑草净在土壤中的吸附能力一般比扑灭通要大, 与 $\overline{\Delta H}^*$ 大小趋势相同。因此用高效液相色谱测定的热力学函数可以作为农药定量构效关系研究的重要参数之一。

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. 农业部农业鉴定所主编. 新编农药手册. 北京: 农业出版社, 1991. 512
4. Doussot S, Mouvet C, Schiavon M. Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, 1994, 28(3): 467~476
5. 杨炜春, 王琪全, 刘维屏. 除草剂莠去津(atrazine)在土壤-水环境中的吸附及其机理. 环境科学, 2000, 21(4): 94~97
6. Laird D A, Yen P Y, William C K *et al.* Adsorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28(6): 1054~1061
7. 侯镜德, 徐秀珠. 液相色谱过量热力学函数变化规律性探讨. 化学学报, 1988, 46: 961~966
8. Wang Q Q, Liu W P. Correlation of imazapyr adsorption and soil properties. *Soil Sci.*, 1999, 164(6): 411~416
9. 王琪全, 刘维屏. 除草剂乙草胺、异丙甲草胺在土壤中的吸附的研究. 土壤学报, 2000, 37(1): 35~40

ADSORPTION OF HERBICIDE PROMETRYNE AND PROMETON ON SOILS AND CORRELATION WITH THEIR CHROMA- TOGRAPHIC THERMODYNAMICS

Yang Wei-chun Liu Wei-ping Ma Yun Liu Hui-jun

(*Institute of Environmental Science, Zhejiang University at Yuquan Campus, Hangzhou 310027*)

Summary

Adsorption of prometryne and prometon on 6 kinds of soils was measured with the batch equilibration technique. It was found that adsorption isotherms could fit Freundlich equation well. The excess thermodynamic properties of the triazine in liquid chromatography were also studied. The linear relationship between the composition of the mobile phase and triazine's capacity factor was determined. The adsorption in soil showed some relationship with the excess thermodynamic properties. The excess thermodynamic properties might be considered one of the important parameters of pesticide.

Key words Prometryne, Prometon, Soil, Adsorption, The excess thermodynamic properties