

腐植酸对水溶液中丁草胺光化学降解的影响

谭文捷^{1,2}, 王金生², 丁爱中², 李发生¹

(1. 中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室, 北京 100012; 2. 北京师范大学水科学研究院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100875)

摘要: 采用紫外光照射的方法研究了腐植酸对丁草胺光降解特性的影响。结果表明, 潮土腐植酸对丁草胺的光降解具有明显的抑制。潮土腐植酸浓度较低($<10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时, 随腐植酸浓度的增加, 对丁草胺光降解的抑制作用越强, 丁草胺光降解速率越低; 当潮土腐植酸的浓度 $\geq 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 腐植酸浓度的变化对丁草胺光降解的抑制作用影响不大, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸与 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸对丁草胺光降解的影响相近。不同腐植酸对丁草胺光降解的抑制作用不同, 商品腐植酸对丁草胺光降解抑制作用较强, 潮土腐植酸和黑土腐植酸对丁草胺光降解的抑制作用则相对较弱。这种现象可能是由腐植酸的纯度和腐植酸本身结构特性的差异造成的。

关键词: 丁草胺; 腐植酸; 光降解

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)01-0135-05

Effects of Humic Acid Substances on Photodegradation of Butachlor in Waters

TAN Wen-jie^{1,2}, WANG Jin-sheng², DING Ai-zhong², LI Fa-sheng¹

(1. Department of Soil Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The herbicide butachlor, N-(butoxymethyl)-2-chloro-2, 6-diethyl acetanilide, is one of the three main herbicides used to control weeds in China. Because of its toxicity to ecological systems and persistence in environments, the fate of butachlor in environments is of great concern to many environmental scientists. In this work, effects of humic acid substances (HAS) on photodegradation of butachlor in waters were investigated through laboratory experiments under the conditions of UV irradiation. Three kinds of HAS i.e. fluvo-aquic HAS extracted from alluvial soils, phaeozem HAS extracted from wet plain soils and commercial HAS were used for the experiments to investigate the inhibiting effects on butachlor photodegradation. The experimental results showed that the three HASs inhibit the photodegradation of butachlor in waters and the commercial HAS has the strongest effect. The fluvo-aquic HAS had an obvious inhibiting effect on photodegradation of butachlor increasing with its concentration in a certain range ($0 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), beyond $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the inhibiting effect would not increase with the concentration of HAS. The different inhibiting effects with the three HASs could be explained with the difference of their structural characteristics studied using Fourier Transform Infrared-spectroscopy (FTIR) in this work. The FTIR spectra showed that the fluvo-aquic HAS and phaeozem HAS were similar in structure different from that of the commercial HAS.

Keywords: butachlor; humic acid; photodegradation

丁草胺 (N-丁氧甲基氯-2'-氯-2', 6'-二乙基乙酰胺) 是一种高效的选择性芽前除草剂。目前丁草胺已成为国内外水稻田首选的除草剂与杀稗剂之一^[1]。丁草胺在农田中的残留时间较长, 对土壤和地下

水环境有一定的影响。同时酰胺类除草剂的降解产物与母体相比通常分子量较低, 氧化性更强, 水溶性也较强, 因此具有更强的渗滤性, 对环境产生的影响更大^[2-3]。丁草胺的大量使用必然会对环境产生一定的影响, 研究丁草胺在环境中的行为特性是十分必要的。关于丁草胺环境行为方面已有一些研究报道, 例如 Y L Yu 等认为丁草胺在棉花根围土壤中降解速度较快, 在接种专门降解菌 H D 后降解速度加快^[4]; H

收稿日期: 2008-04-09

基金项目: 国家基础研究项目资助 (2004CB418501)

作者简介: 谭文捷 (1980—), 女, 山东烟台人, 博士研究生, 主要从事地下水污染方面的研究。E-mail: tanwenjie116@126.com

通讯联系人: 李发生

Zheng 等研究乙草胺和丁草胺在纯水、河水和稻田水中的光降解,发现它们在纯水中的降解速率比河水和稻田水中快得多,这是由于这两种水中含有的大量溶解性有机质(DOM)和无机离子能吸附光量子抑制光降解的发生^[4]。天然水中含有大量腐植酸,腐植酸对水中有机物的光解有光敏化和光猝灭两种作用。如腐植酸对有机磷杀虫剂的光降解具有光敏化作用^[5];能加速萎锈灵和氧化萎锈灵的光降解^[6]。Xu Zhao 等研究发现,腐植酸能抑制紫外光下 *p,p'*-DDT 的降解^[7];加入腐植酸和富里酸后能显著增加防腐剂 irgarol 1051 的光降解率^[8]。本文以高压汞灯为光源,研究水相中除草剂丁草胺在紫外光下的光化学降解行为,考察不同腐植酸对丁草胺光降解的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

丁草胺标准品(纯度大于 98%,农业部农药检定所提供);超纯水(中科院半导体所,电导<0.1 μ S $\cdot$ cm⁻¹);乙腈(HPLC 级);甲醇(HPLC 级);土壤腐植酸由本实验室从吉林黑土和北京潮土中采用 NAGOYA 方法^[9]制备;商品腐植酸(Fluka 公司,Switzerland);自制光解反应器,结构见图 1 所示;HITACHI U-3210 型紫外-可见分光光度计(HITACHI 公司,日本);YXQG01 型蒸汽灭菌锅(北京医疗器械厂);400W 高压汞灯(北京电光源研究所);UVR-2 型紫外线光强度测定仪(Topcom 公司);Nicolet 5PC 红外光谱仪(HITACHI 公司,日本)。

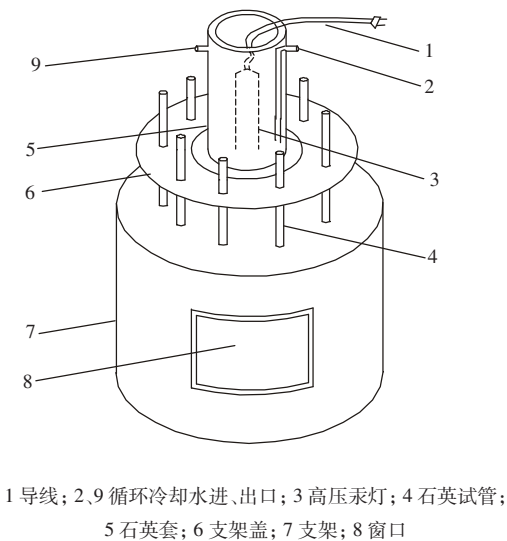


图 1 光降解实验装置图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental instrument

1.2 试验方法

1.2.1 光降解试验

配制 1 g $\cdot$ L⁻¹ 的丁草胺甲醇溶液, 试验时根据需要用二次蒸馏水稀释成不同的浓度。用腐植酸进行试验时, 先用 pH 13 的碱性水溶液配制 1 g $\cdot$ L⁻¹ 的腐植酸储备液, 用时根据需要稀释。将配制好的反应液倒入 15 mL 的石英试管中, 置于图 1 所示的光解反应器中, 打开冷凝水和电源进行光降解试验。同时设置黑暗对照, 间隔不同时间取样, 用高效液相色谱法测定丁草胺浓度随时间的变化情况。每处理重复 3 次。其中, 高压汞灯的功率为 400 W, 用紫外线光强度测定仪在距 120 mm 处对高压汞灯发射的紫外线光强度进行检测, 测定结果列于表 1。

表 1 高压汞灯的发射光谱

Table 1 Emission spectrum of high-pressure mercury lamp

检测波段/nm	200~300	310~400	360~480
发射光平均强度/ μ W $\cdot$ cm ⁻²	336	263	941

所用玻璃仪器均在使用前进行灭菌处理, 以避免微生物对试验产生影响。如无特殊说明, 反应液中丁草胺的初始浓度为 20 mg $\cdot$ L⁻¹, 温度控制在(20 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C, 在进行光照处理之前通氮气 2 h 以避免体系中存在的氧气对光解产生影响。

1.2.2 高效液相色谱测定条件

检测波长: 215 nm, 色谱柱: Hypersil BDS C18(5 μ m)4.0 mm $\times$ 200 mm, 流动相: 乙腈-水(80/20, *v/v*), 流速: 1.0 mL $\cdot$ min⁻¹, 进样量为 10 μ L, 丁草胺保留时间: 6.7 min。该条件下丁草胺的最小检出浓度为 0.5 mg $\cdot$ L⁻¹, 最小检测量为 5 $\times$ 10⁻⁹ g, 在 1~20 mg $\cdot$ L⁻¹ 的浓度范围内具有良好的线性关系, 可以用来定量检测水中丁草胺的浓度水平。

2 结果和讨论

2.1 腐植酸和丁草胺的光谱分析

图 2 是高压汞灯的发射光谱, 从图中可以看出, 其发射光谱范围为 200 nm~600 nm。图 3 是丁草胺、潮土腐植酸和商品腐植酸的紫外光谱图。从图 3 中可以看出, 丁草胺对波长大于 260 nm 的光的吸收很微弱, 而在远紫外区吸收较强, 最大吸收波长为 190 nm, 在 215 nm 附近有一较弱的吸收峰。而潮土腐植酸和商品腐植酸也是在远紫外区吸收最强, 对于波长大于 260 nm 的光吸收很微弱。对于波长为 190 nm~300 nm 的光, 3 种物质的吸收能力为: 丁草胺>潮土腐

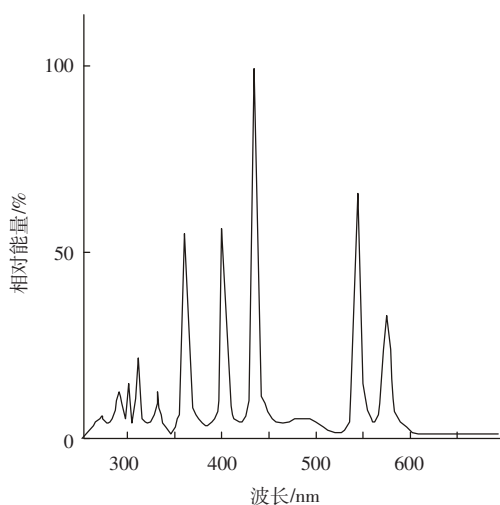


图 2 高压汞灯的发射光谱

Figure 2 Emission spectra of high-pressure mercury lamp

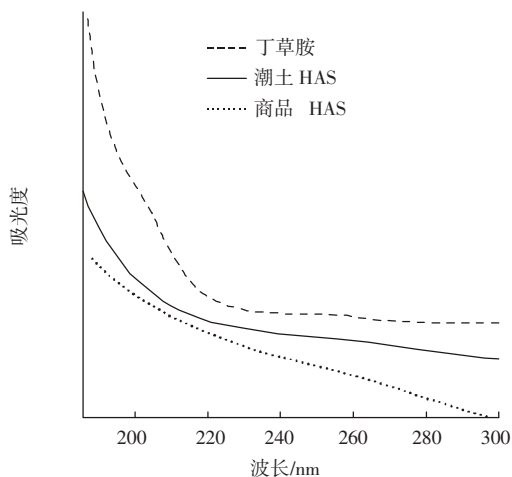


图 3 丁草胺和腐植酸的吸收光谱

Figure 3 Absorbance spectra of butachlor and HAS

植酸>商品腐植酸。

2.2 腐植酸浓度对丁草胺光降解的影响

当腐植酸吸收紫外线照射后,会产生活性氧中间体,这些中间体能作用于环境中的化学物质并促进其降解^[10-11];另外,腐植酸反射到化学物质上的紫外光不能被其以能量转移或者电荷转移的方式接受,从而降低化学物质的活性抑制其降解。因此说腐植酸既可能提高污染物的光降解速率^[5-6],也可能降低污染物的光降解速率^[12]。本文在丁草胺溶液中添加不同浓度潮土腐植酸后进行光降解试验,以研究腐植酸浓度对丁草胺光降解性能的影响,试验结果如图 4 所示。

溶解的潮土腐植酸和丁草胺溶液在暗室中保存 24 h 以达到吸附平衡,溶液光照时间为 60 min。从图

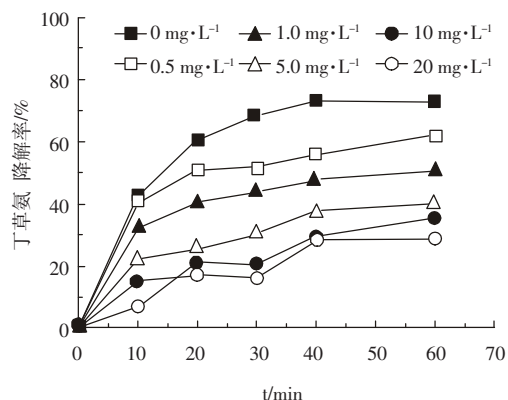


图 4 添加不同浓度潮土腐植酸对丁草胺光降解的影响

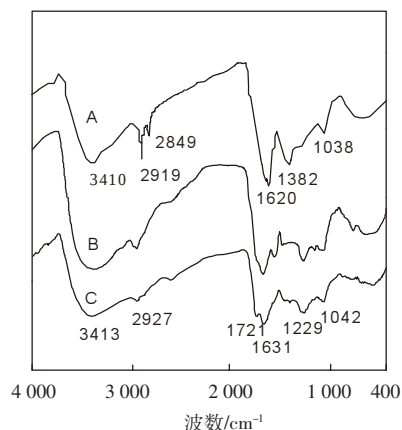
Figure 4 Effects of fluvo-aquic HAS concentration on photodegradation of butachlor

4 中可以看出,加入潮土腐植酸后,丁草胺的降解曲线产生了明显的变化,丁草胺的光降解速率明显降低,说明潮土腐植酸对丁草胺光降解产生了明显的抑制作用。潮土腐植酸添加浓度为 0、0.5、1、5、10 和 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,60 min 丁草胺的光解率分别为 72.9%、2.1%、50.3%、40.1%、35.6%和 28.9%。腐植酸浓度 $<10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随系统中腐植酸浓度的增加,对丁草胺光降解的抑制作用逐渐增强,丁草胺光降解速率逐渐降低;当腐植酸的浓度达到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,腐植酸浓度的变化对丁草胺光降解的抑制作用影响不大,20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸与 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸对丁草胺光降解的影响相近。导致这种现象的原因可能有两个方面:首先,根据 Grotthus-Draper 定律,只有吸收辐射(以光子的形式)的那些分子才会进行光化学转化,也就是发射光谱与丁草胺的吸收光谱相适应的光照才可能引起它的光解。从丁草胺和腐植酸的吸收光谱(图 3)中可以知道,腐植酸和丁草胺对 300 nm 以下的紫外光都具有一定的吸收能力,加入腐植酸后,由于腐植酸对 300 nm 以下光谱的竞争吸收作用,会对丁草胺吸收的光子数产生影响。因丁草胺光解速率与单位丁草胺分子接受的光能正相关,加入的腐植酸对波长 300 nm 以下光能的竞争吸收,使得丁草胺分子接受的光能减少,分子裂解也就减少,其光解率降低。其次,造成这种现象的原因还可能与腐植酸具有较高的消光系数有关。有研究发现,在 290 nm 以下的紫外光范围内,腐植酸具有较高的消光系数^[13],能够降低污染物的光解速率,而丁草胺的吸收波长主要在 290 nm 以下,300 nm 以上吸收较少^[14],因此腐植酸的加入会降低丁草胺的光解速率。

2.3 不同腐植酸对丁草胺光降解的影响

图 5 是 3 种不同的腐植酸对丁草胺光降解的影响。从图 5 中可以看出,加入 3 种不同的腐植酸后,丁草胺的光降解速率都出现了减慢的现象。这说明商品腐植酸、黑土腐植酸与潮土腐植酸一样对丁草胺光化学降解具有抑制作用。比较这 3 种腐植酸对丁草胺光降解抑制作用的强度可以发现,商品腐植酸较强,而潮土腐植酸和黑土腐植酸则相对较弱。3 种体系中丁草胺的光降解速率的顺序为:丁草胺+商品腐植酸<丁草胺+分离的腐植酸<丁草胺。

出现这种现象的原因可能与 3 种腐植酸的纯度有关,商品腐植酸中含有的可溶性杂质较多,溶液颜色较深,其他两种腐植酸由于在提取过程中经过多次清洗,水溶性杂质基本被去除,可溶性杂质的存在能够像滤光器一样保护吸附在其中的丁草胺,从而增加丁草胺的光稳定性^[15]。另外这 3 种腐植酸在结构上也存在差异,比较图 6 中 3 种不同腐植酸的红外光谱图可以看出,黑土腐植酸和潮土腐植酸的谱图相似,均在 3 413、2 927、1 721、1 631、1 229 及 1 042 cm^{-1} 出现吸收峰,表明这些腐植酸均含相同的化学基团,这些



A: 商品腐植酸; B: 黑土腐植酸; C: 潮土腐植酸

图 6 3 种腐植酸的红外光谱图

Figure 6 FTIR spectra of the three humic acids

吸收峰分别代表-OH(缔合羟基,水)、 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 、 $\text{C}=\text{O}$ (酰基酮基或氢键共轭的酮)及多糖或多糖类物质以及硅酸盐类物质。但两种腐植酸在这些波数下吸收峰的强度或峰面积有差异,说明对应吸收峰的基团含量不同。而商品腐植酸的红外光谱与上述两种提取腐植酸差异较大,除 3 413 cm^{-1} 处存在相同的吸收峰外,

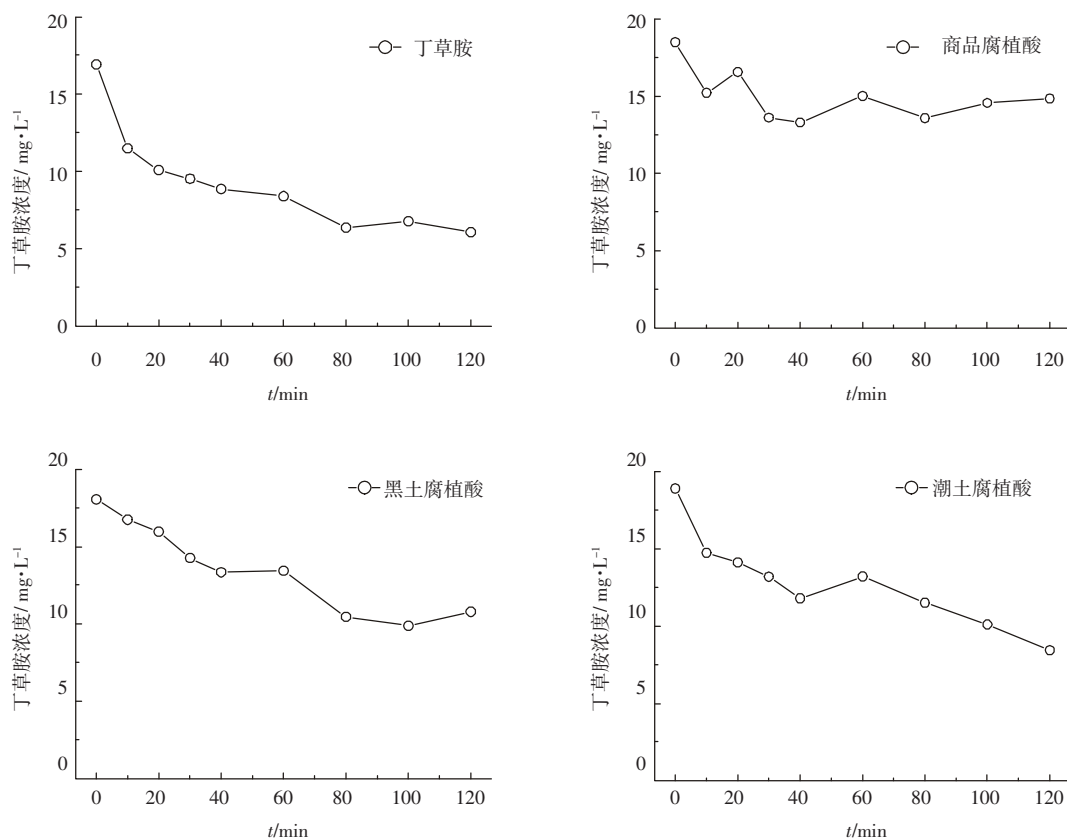


图 5 3 种不同腐植酸对丁草胺光降解的影响

Figure 5 Effect of the three humic acids on photodegradation of butachlor

还在 2 919、2 849、1 610、1 380 和 1 038 cm^{-1} 出现吸收峰,这些吸收峰分别代表 CH- (脂肪族和脂环族)、 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 芳香族、 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 芳基酯或酚以及 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 多糖或多糖类物质。这种化学结构上差别也可能是造成商品腐植酸对丁草胺光降解抑制作用较强的另一个原因。由于试验条件有限,不同来源腐植酸对丁草胺光降解抑制作用存在差别的原因还不是很清楚,具体的作用机制还有待进一步分析。

3 结论

(1) 腐植酸和丁草胺在远紫外区吸收最强,对于波长大于 260 nm 的光吸收很微弱。相同波长处 3 种物质对光的吸收能力为: 丁草胺>潮土腐植酸>商品腐植酸。

(2) 潮土腐植酸对丁草胺的光降解具有明显的抑制作用。潮土腐植酸浓度较低($<10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,随腐植酸浓度的增加,对丁草胺光降解的抑制作用越强,丁草胺光降解速率越低;当潮土腐植酸的浓度 $\geq 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,腐植酸浓度的变化对丁草胺光降解的抑制作用影响不大,20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸与 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸对丁草胺光降解的影响相近。

(3) 商品腐植酸对丁草胺光降解抑制作用较强,潮土腐植酸和黑土腐植酸对丁草胺光降解的抑制作用则相对较弱。这种现象可能是由腐植酸的纯度和腐植酸本身性质的差异造成的。

参考文献:

- [1] Y L Yu, Y X Chen, Y M Luo, et al. Rapid degradation of butachlor in wheat rhizosphere soil[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6): 771-774.
- [2] Baker D B, Bushway R J, Adams S A, et al. Immunoassay screens for alachlor in rural wells: False positive and an alachlor soil metabolite [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993(27):562-564.
- [3] Kolpin D W, Goolsby D A, Thurman E M. Pesticides in near-surface aquifers: An assessment using highly sensitive analytical methods and tritium [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1995(24):1125-1132.
- [4] H Zheng, C Ye. Photodegradation of acetochlor and butachlor in waters containing humic acid and inorganic ion [J]. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2001(67):601-608.
- [5] Mamoru Kamiya, Katsura Kameyama. Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticides [J]. *Chemosphere*, 1996, 36(10):2337-2344.
- [6] K Hustert, P N Moza, A Ketrup. Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic substances and soil [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(14):3423-3429.
- [7] Xu Zhao, Xie Quan, Huimin Zhao, et al. Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic p,p'-DDT on soil surfaces in the presence of TiO_2 under UV and visible light [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 167: 177-183.
- [8] Vasilios A. Sakkas, Dimitra A. Lambropoulou, Triantafyllos A. Albanis. Photochemical degradation study of irgarol 1051 in natural waters: Influence of humic and fulvic substances on the reaction [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 147:135-141.
- [9] 文启孝.土壤有机质研究法[M].北京:农业出版社,2000:467.
- [10] WEN qi-xiao. Research methods of soil organic matter [M]. Beijing: Agricultural Publishing, 2000:467.
- [11] Th Mill. Predicting photoreaction rates in surface waters [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(6):1379-1390.
- [12] Ioannis K. Konstantinou, Antonios K. Zarkadis, Triantafyllos A. Albanis. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(1): 121-130.
- [13] J Bachman, H Patterson. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: Kinetics and the influence of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(6): 874-881.
- [14] J P Aguer, C Richard. Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids [J]. *Pesticide Science*, 1996, 46: 151-155.
- [15] H Gao, R G Zepp. Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(19): 2940-2946.
- [16] C J Hapeman, S Bilboulia, B G Anderson, et al. Structural influences of low-molecular-weight dissolved organic carbon mimics on the photolytic fate of atrazine [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17:975-981.