

咪唑烟酸在土壤表面光解动力学及深度的研究

徐淑霞¹, 王学东², 周红斌², 王慧利²

(1. 河南农业大学生物技术与食品科学学院, 河南 郑州 450002; 2. 华中师范大学化学学院, 湖北 武汉 430079)

摘要:运用模拟太阳光,探讨了咪唑烟酸在浙江4种典型土壤表面的光解动力学特征,分析了不同添加浓度,不同光强对其降解动力学的影响。结果表明,4种土壤的光解快慢顺序为:黄筋泥>黄红壤>海涂土>小粉土,其中最快的降解速率是最慢的1.38倍;影响光解半衰期最主要的因素为土壤的酸碱度,呈正相关,即土壤的pH值越高,其半衰期越长;而在光照强度较高,添加浓度相对较低的情况下,咪唑烟酸的降解较快。咪唑烟酸在不同湿度土壤中的光解深度明显不同,在风干土壤中,4种土壤的光解深度分别在0.07~0.14 mm之间;而在60%田间持水量的土壤中,4种土壤的光解深度比风干土壤平均提高2~3倍。

关键词:咪唑烟酸; 光解速率; 光照强度; 土壤表面

中图分类号:X132 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2004)05-0944-05

Study on Photolytic Kinetic and Depth of Imazapyr in Soil

XU Shu-xia¹, WANG Xue-dong², ZHOU Hong-bin², WANG Hui-li²

(1. College of Biological Technology and Food Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Photolytic dynamic was probed on the surface of four kinds of soils, which were typical in Zhejiang province, under simulated sunlight, using different fortified concentrations, light intensity on decomposition were also evaluated. The results showed that photolytic rates were in a following order huangjin mud > yellow red loam soil > coast soil > powder soil. Off them, the fastest degradation rate was 1.38 times as the slowest one. The most remarkably influencing factor was pH values that were proportional to photolytic half-life of imazapyr. With increase of light intensity and decrease of the fortified concentrations, the degradation of imazapyr was fast. The photolytic depth of imazapyr in four air-dried soils varied from 0.07 to 0.14 mm, while it increased 2 or 3 times in 60% WHC as deep as in air-dried soil on averaged.

Keywords: imazapyr; photolytic rate; light-intensity; surface of soil

咪唑烟酸(英文通用名imazapyr,商品名有arsenal, assault, 灭草烟, 阿时拉等)是由美国Cynamid公司于20世纪80年代开发成功的一种具有较长残留活性的灭生性除草剂,其对一年生和多年生禾本科、阔叶科、莎草科及多种灌木具有优良的除草活性,主要用于森林、铁路、公路、油田等非耕地除草^[1,2]。由于该品种为一种非选择性除草剂,而且又具有较长的持效期,因此其合理、安全使用至关重要。目前国内外对该除草剂环境行为的研究主要集中于其水解^[3]、土壤中的吸附与解吸^[4,5]及生物降解^[6]等方面,光解的研

究主要涉及到其在水溶液中的光解^[7,8],而对其在土壤中的光解行为特征尚未见相关的报道。基于此,本试验在模拟太阳光条件下对咪唑烟酸的光解动力学及其深度进行了研究,这一工作有助于进一步分析咪唑烟酸在环境中的滞留、迁移、转化等行为,正确评价其药效持久性,并为其环境安全性评价提供科学理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与药品

二氯甲烷、甲醇、无水硫酸钠、碳酸氢胺、氢氧化钠、盐酸、硫酸;弗罗里硅土、酸性氧化铝(100~120目)均为A.R级;乙腈为HPLC级。咪唑烟酸标样(99.6%)由德国BASF公司上海办事处提供。

1.2 仪器和设备

HP1100G型液相色谱仪(色谱柱为长250 mm,内径4.6 mm,涂有YWG-C18的不锈钢柱,配DAD检测器和色谱工作站)、模拟太阳光源(220V,250W,色滴灯,南京灯泡厂生产,)、JD-3型数字式照度计(上海嘉定学联仪器厂)、国际型电动振荡机、ZFG-85A型旋转蒸发仪、PHS-9V型酸度计、玻璃层析柱(长20 cm、内径1.0cm)等。

1.3 供试土样的自然降解试验

本试验选用浙江省具代表性的4种土壤:华家池的小粉土、(衢洲)十里丰的黄筋泥、平湖的海涂土、龙游的黄红壤,它们的基本理化性质测定按常规分析方

法进行^[9],结果见表1。根据国际土壤分类标准^[10],它们分属于壤沙土、粘壤土、壤粘土和砂壤土。取新鲜土壤样品,捡去植物根和叶残体、石砾等杂物,敲碎,置于室温下通风处风干,磨细后,过40目筛,然后称取土样100 g,加入适量的咪唑烟酸母液,使其初始浓度为10 mg·kg⁻¹,放在通风处2 h待有机溶剂挥发近干,用玻璃棒将其搅拌均匀,并调节其含水量为田间持水量的60%,分别记录各处理调节含水量后的土样总重量,放在25℃恒温箱中保温,每天称取,加水补足,以保持其含水量不变,按一定时间间隔取样,每次取样5 g,进行提取与净化,检测其残留量。

1.4 土壤表面的光解试验

表1 供试土壤的一些基本理化性质

Table 1 The basic physicochemical properties of the soil samples tested in the experiment

取地	土壤类型	pH	OMC/%	CEC/mL·kg ⁻¹	TN/g·kg ⁻¹	WHC/%	土壤分类
华家池	小粉土	6.44	3.548	10.63	1.5802	49.76	壤砂土
十里丰	黄筋泥	5.10	2.05	17.50	0.2879	69.41	粘壤土
平湖	海涂土	7.78	3.345	9.00	0.3171	71.43	壤粘土
龙游	黄红壤	4.46	0.605	9.50	0.1551	43.63	砂壤土

注:OMC为土壤中有机质含量;CEC为阳离子交换量;TN为总氮含量;WHC为田间持水量。

取0.5 g处理后的土壤样品放入培养皿(内径10.4 cm)中,尽量将其平铺均匀,然后置于装有模拟太阳光源的暗室中,按距光源的远近共设计3个不同的光强处理,各处理距光源的距离如下:

18 300 lx:近距离处理,距光源垂直距离为20 cm,水平距离为0;

11 400 lx:中间距离处理,距光源垂直距离为25 cm,水平距离为20 cm;

5 870 lx:远距离处理,距光源垂直距离为35 cm,水平距离为25 cm。

每种土壤共设计28个培养皿,按光照0、5、10、15、20、25、30 h的时间间隔取样,每次取出4个作为4次重复,然后进行样品前处理。

1.5 土壤表面的光解深度研究

称取处理后的土样5 g,采用郑和辉^[12]等提出的光解深度研究方法,将土样均匀分布在培养皿上(内径10.4 cm),共设计2个不同的处理,1个为风干土壤,另1个添加适量水至其田间持水量的60%,记录培养皿+土壤的总重量,在光解的过程中,每隔5 h称量1次,补足蒸发的水分(添加水时,沿培养皿壁小心滴加,轻微晃动,不破坏原培养皿中的土壤层),取样时间间隔为0、10、20、30、40 h(假定光解在40 h内达到平衡),每次取样3个作为重复,最后的残留量数

据以平均数为准。

1.6 样品的提取与净化

将光照后的土壤样品放入三角瓶中,用提取液清洗干净,提取液为甲醇+0.1 mol·L⁻¹ NH₄HCO₃(体积比为7:3,pH=5)。振荡提取1 h,抽滤,用甲醇洗残渣,合并滤液于圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪在60℃水浴中将甲醇浓缩掉,剩余的少量水溶液转入125 mL的分液漏斗中,加入6%氯化钠水溶液5 mL,用3×10 mL的二氯甲烷萃取,二氯甲烷相经无水硫酸钠风干后,收集到圆底烧瓶中,在旋转蒸发仪上(水浴的温度为40℃~50℃)浓缩至1~2 mL左右,然后用玻璃层析柱(柱内径1.0 cm,长20 cm)进行净化。在层析柱两端分别填装2 cm厚无水硫酸钠,中间分别填装2.5 g酸性氧化铝和2.5 g弗罗里硅土(使用前首先进行活化处理),首先用20 mL甲醇预淋,当液面降至柱表面时将上述样品浓缩液转入柱中,用30 mL淋洗液(乙酸乙酯/甲醇=1:9,V/V)淋洗,收集全部淋洗液,在旋转蒸发仪上减压浓缩近干,在常温下用吹风机吹干,用乙腈定容,待测。

2 结果与分析

2.1 咪唑烟酸在4种土壤中的降解动力学比较

咪唑烟酸在4种类型土壤中不同间隔期的残留

量见图1。将试验数据运用DPS软件进行统计分析,结果表明:用一级动力学方程可很好地描述其降解曲线(相关系数均在0.9以上),咪唑烟酸在小粉土、黄筋泥、海涂土及黄红壤中的降解半衰期分别为30.5、39.6、29.7、44.1 d,降解速率常数分别为0.0227、0.0175、0.0233、0.0157。即以海涂土降解最快,黄筋泥和小粉土次之,黄红壤降解最慢,在不同土壤中的降解半衰期分别在30~45 d左右。

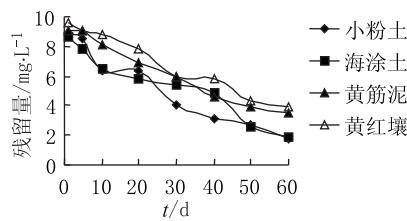


图1 咪唑烟酸在4种土壤中的降解曲线

Figure 1 The degradation curve of imazapyr in four kinds of soil

2.2 咪唑烟酸在不同土质中的光解动态

将咪唑烟酸在对应土壤中不同时间自然降解的理论值作为对照,经模拟太阳光照射后(光照强度为18 300lx,距光源垂直距离为20 cm,水平距离为0)不同时间内的残留量减去对照的数据作为由光解所引起的降解残留量,用一级动力学方程模拟分析,结果见表2。从表2的统计分析数据可知:4种土壤的光解快慢顺序为:黄筋泥>黄红壤>海涂土>小粉土,4种土壤的光解半衰期均在7~11 h之间,其中最快的

降解速率常数是最慢的1.38倍。经对各处理光照10 h后的光解率检验,其中小粉土与海涂土之间的差异不显著,而与黄红壤、黄筋泥之间的差异均能达到显著水平;且黄红壤、黄筋泥二者之间的差异也能达到显著水平。

2.3 咪唑烟酸光解与土壤各因素的相关性分析

将咪唑烟酸在4种土壤中的光解半衰期数值与土壤各因素作相关性分析,从表3的分析结果可知,土壤酸碱度、有机质含量和阳离子交换量与光解半衰期的相关性较强,相关性最强的因素为土壤的酸碱度,它与光解半衰期数值呈正相关,即土壤的pH值越高,半衰期越长,说明咪唑烟酸在偏碱性土壤中的光解较慢,而在偏酸性土壤中的光解较快;有机质含量越高,则其光解越慢,说明有机质含量越高,土壤对农药的吸附性越强,影响了农药在土壤中的光解,或土壤中的有机质如胡敏酸、富里酸等均为自然光猝灭剂,它们含有大量的基团如羧酸、氢氧根、羰基及许多的脂肪环、碳氮结构等,这些基团均有强烈吸附可见光的能力,从而导致了在土壤中光强的减弱,减缓了农药的分解^[11]。

在此实验中,阳离子交换量(CEC)与半衰期的数值呈现一定的负相关,其原因有待进一步探讨。而总氮、田间持水量两因素则对咪唑烟酸在土壤中光解的影响较小。

2.4 不同光强对光解的影响研究

表2 咪唑烟酸在不同土质中的光解动力学参数

Table 2 Photolytic kinetic parameters of imazapyr in different soils

土壤类型	动力学方程	相关系数r	半衰期 $T_{1/2}/\text{h}$	降解速率常数 K	10 h 降解率 /%
小粉土	$C_t = 9.84 \times e^{-0.068t}$	-0.9431	10.19	6.80×10^{-2}	49.33c
黄红壤	$C_t = 9.79 \times e^{-0.0827t}$	-0.9814	8.38	8.27×10^{-2}	56.26b
海涂土	$C_t = 9.85 \times e^{-0.0698t}$	-0.9508	9.92	6.98×10^{-2}	50.24c
黄筋泥	$C_t = 9.68 \times e^{-0.0938t}$	-0.9718	7.38	9.38×10^{-2}	60.85a

注:光照强度为18 300lx;SSR(新复全距)检验,没有相同字母的表明差异达到5%显著水平。

表3 咪唑烟酸的光解半衰期与土壤各性质之间的相关性分析

Table 3 Correlation between photolytic half-lives of imazapyr and soil properties

土壤各参数	相关方程	相关系数(r)
pH	$Y = 0.8671X - 1.8303$	0.7786
OMC	$Y = 0.7341X - 4.2764$	0.7235
CEC	$Y = -2.2394X + 31.739$	-0.7504
TN	$Y = 0.32X - 2.2849$	0.6356
WHC	$Y = -1.32X + 70.394$	-0.1253

从表4的统计数据可以看出,咪唑烟酸在小粉土中的光解速率随光照强度的增加明显加快,在光照强

度为18 300和5 870 lx的条件下,咪唑烟酸的光解半衰期分别为10.2和18.9 h,降解速率常数提高了1.8倍,各不同波长的处理在10 h内的降解率经检验均能达到5%显著水平。上述结果表明,光照强度对咪唑烟酸的降解有显著的影响,光的强度越强,咪唑烟酸的降解越快。

2.5 不同浓度对光解的影响

当在土壤中添加不同浓度的咪唑烟酸时,其光解速率也不相同,表现为添加浓度越高,其降解越慢,浓度越低,其光解越快,半衰期越短。在本试验中,添加

表 4 不同光强对小粉土中咪唑烟酸光解的影响

Table 4 The effects of light intensity on photolysis of imazapyr in powder soil

光强/lx	半衰期 $T_{1/2}/\text{h}$	r	起始浓度 C_0	降解速率常数 K	10 h 降解率/%
18 300	10.2	-0.943 1	9.84	6.80×10^{-2}	49.33a
11 400	14.1	-0.892 3	9.52	4.91×10^{-2}	38.79b
5 870	18.9	-0.845 6	9.76	3.67×10^{-2}	30.72c

注:SSR 检验,没有相同字母的表明差异达到 5% 显著水平。

5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的处理,其降解半衰期为 9.6 h,而 50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的半衰期升至 17.4 h,降解速率常数仅为添加浓度 5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的 55.2%,见表 5。对光照 10 h 各处理的光解率统计分析表明,添加浓度为 5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理间差异不显著,而二者

与添加 50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理间差异均达到显著水平,此结果说明了添加浓度对光解的影响趋势,即添加浓度越高,咪唑烟酸的降解越慢,而当添加浓度差异不大时,对其光解速率的影响也不大。

2.6 咪唑烟酸在 4 种土壤中的光解深度

表 5 不同添加浓度对小粉土中咪唑烟酸光解的影响

Table 5 The effects of different fortified concentrations on photolysis of imazapyr in powder soil

浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	半衰期 $T_{1/2}/\text{h}$	r	起始浓度 C_0	降解速率常数 K	10 h 降解率/%
5	9.6	-0.835 4	9.52	7.21×10^{-2}	51.37a
10	10.2	-0.943 1	9.84	6.80×10^{-2}	49.33a
50	17.4	-0.880 5	9.28	3.98×10^{-2}	32.83b

注:光照强度为 18 300lx;SSR 检验,没有相同字母的表明差异达到 5% 显著水平。

由于土壤的透光性差,除草剂在土壤中的迁移又很慢,只在很薄的表层土壤中发生光降解,根据除草剂剩余百分率、土壤厚度、重量和密度,可用下式计算光降解的深度^[12]:

$$\text{光解深度} = \frac{\text{土壤总重量}}{\text{土壤密度} \times \text{土壤面积}} \times (1 - \text{除草剂剩余百分率})$$

将表 2 和表 6 的数据进行对比分析,可以发现:咪唑烟酸放置在同样直径的培养皿中,放入 0.5 g 和 5 g 的土壤由于厚度的不同,导致光解残留量差异非常大。根据表 2 咪唑烟酸在小粉土中的降解动力学方程(添加 0.5 g 土样)推算,咪唑烟酸在光照 40 h 后的降解率为 94.2%,而在添加 5 g 土壤中由于厚度的增加,咪唑烟酸在光照 40 h 后仅降解了 20.6%,剩余百分率为 79.4%(表 6),说明光线对农药的降解仅发生在土壤很浅的表层,深层没有透到光的部位农药没有

发生光解,且在光照 40 h 后的残留量与光照 30 h 的残留量差异非常小(具体各时间段的数据略)。假定在光照 40 h 后,咪唑烟酸的降解达到了平衡状态,利用此点的数值来计算其剩余百分率,由此可推算出咪唑烟酸在不同土壤中的光解深度。

从表 6 的计算数据可以看出,咪唑烟酸在不同的土壤中其光解深度明显不同。在风干土壤中,以黄红壤的光解深度为最小,海涂土的光解深度为最深,4 种土壤的光解深度分别在 0.08~0.14 mm 之间;而在 60% 田间持水量的土壤中,以黄红壤的光解深度最小,小粉土的光解深度值最大。4 种土壤的光解深度分别在 0.17~0.24 mm 之间,比风干土壤平均提高 2~3 倍,即小粉土、黄筋泥、海涂土、黄红壤 4 种土壤的光解深度分别是风干土壤中 2.11、2.15、1.60、2.15 倍,其中以黄筋泥和黄红壤的增长倍数最高,海涂土增长最低。含水量增加导致光解深度加大的主要

表 6 咪唑烟酸在不同湿度小粉土中的光解深度

Table 6 Photolytic depth of imazapyr in powder soil with different moisture

土壤类型	土壤密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	光解深度/mm		剩余百分率/%	
		风干土	60%	风干土	60%
小粉土	1.075 7	0.11	0.24	79.45	56.67
黄筋泥	1.053 3	0.10	0.21	82.22	61.68
海涂土	0.927 9	0.14	0.22	78.36	65.41
黄红壤	1.170 0	0.08	0.17	84.52	66.72

注:60% 代表湿度为田间持水量 60% 的土壤,剩余百分率指光解 40 h 后的残留量占当天检测浓度的百分率。

原因可能是土壤中的水分有助于将光的能量传导至下层, 加速了下层农药的光解, 或由于水分的移动性强, 易将下层的农药传输至上层, 两种情况均加速了农药的快速降解, 并提高了农药的光解深度^[13]。

3 小结与讨论

(1) 咪唑烟酸在 4 种土壤中的光解快慢顺序为: 黄筋泥> 黄红壤> 海涂土> 小粉土, 其中最快的降解速率常数是最慢的 1.38 倍。其中土壤酸碱度、有机质含量和阳离子交换量等因子与光解半衰期的相关性较强。此外, 光照强度和添加浓度对光解速率的影响也较大。

(2) 由于土壤光解的复杂性, 很难计算出准确的光解速率。本实验在研究咪唑烟酸在不同土壤中的光解动态时, 计算出的降解速率常数是在假定模拟太阳光能够达到整个土壤深度的情况下进行的, 故在设计实验时, 用尽量少的土壤(本实验为 0.5 g)与较大的培养皿(内径 10.4 cm)进行光照, 但试验设计仍与实际情况有一定差异。

(3) 由于土壤的透光性差, 除草剂只在很薄的表层土壤中发生光降解, 下层土壤并没有参加反应, 因此在计算光解率时, 应将上述因子考虑进去。一个较为可行的办法是对处理土壤照射相对较长的时间, 假定在实验的范围内光解达到平衡, 根据此时除草剂在土壤中的光解量, 计算出未参加光解的除草剂量, 然后在光解过程中的每个取样点, 减去这部分未参加光解的除草剂量, 这样得到一个参加反应的除草剂的实际浓度, 根据此浓度可以计算出光解速率常数^[12]。

(4) 由于光解深度研究的复杂性, 本试验仅研究了咪唑烟酸在小粉土中不同湿度条件下的光解深度, 至于不同土质及其他外界因素如温度、光强、光的波长等对光解深度的影响是需要进一步探讨的课题。

(5) 在光照条件下, 农药在土壤层中的降解速率不仅取决于光解本身, 而且还是土壤厚度、迁移过程的函数^[13], 为此, 已有不少学者提出了研究这些不同过程复合效果的理论框架, 分析了在实际运算中将光解过程和扩散过程分离定量的实验方案, 并用数学模型对此进行了模拟。该方法能将光照土壤层中的农药光解动力学和迁移动力学分离, 得出农药在土壤中的实际光解速率常数, 此种分析方法值得今后借鉴。

参考文献:

- [1] 沙家骏, 张恒民, 姜芽君, 等. 国外新农药品种手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. 334–337.
- [2] James H M, Robert J M 著. 吴得有译. 林业除草剂使用手册[M]. 北京: 科学技术出版社, 1997. 47–53.
- [3] Cox C. Imazapyr[J]. *J pestic Reform*, 1996, 16(3): 16–20.
- [4] Pusino A, Petretto S, Gessa C. Adsorption and desorption of imazapyr by soil[J]. *J Agric Food Chem*. 1997, 45: 1012–1017.
- [5] Wehtje G, Dickens R, Wilcut J W. Sorption and mobility of sulfometuron and imazapyr in five Alabama soils[J]. *Weed Sci*, 1987, 35: 358–364.
- [6] 王学东, 欧晓明, 王慧利, 等. 除草剂咪唑烟酸在土壤中的微生物降解研究[J], 土壤学报, 2004, 41(1): 156–159.
- [7] R A, Curran W S, Simmons F W. Photolysis of imidazolinone herbicide in aqueous solution[J]. *Weed Sci*, 1992, 40(1): 143–148.
- [8] Mallipudi N M, Steven J S. Photolysis of Imazapyr (AC243997) Herbicide in Aqueous Media[J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 39: 412–417.
- [9] 南京农业大学主编. 土壤农化分析(第二册)[M]. 北京: 农业出版社, 1992. 37–43.
- [10] 吴章荣, 俞振豫. 浙江土种[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1994. 45–57.
- [11] 汪海珍, 徐建民, 谢正苗, 等. 土壤中 ¹⁴C–甲磺隆存在形态的动力学变化[J]. 土壤学报, 2001, 38(4): 547–557.
- [12] 郑和辉, 叶常明. 乙草胺和丁草胺在土壤中的紫外光化学降解[J]. 环境化学, 2002, 21(2): 117–122.
- [13] 司友斌, 岳永德, 周东美, 等. 农药在光照土壤层的迁移和降解[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 119–123.