

除草剂草萘胺在土壤中的降解与吸附行为

郭华, 朱红梅, 杨红*

(南京农业大学理学院, 南京 210095)

摘要:采用色谱学(HPLC 和 GC-MS)和光谱学(UV 和 FT-IR)方法研究了除草剂草萘胺在 3 种土壤(黑土、砖红壤和黄棕壤)中的降解和吸附行为,并对草萘胺土壤中降解的影响因素、降解产物和吸附机理进行了分析.结果表明,在本实验条件下,草萘胺降解速率随土壤温度(15~35℃)和有机质含量($r=0.9794$)增加而加快;灭菌条件下的半衰期约是未灭菌时的 3 倍,土壤微生物是影响草萘胺在土壤中降解的主要因素;草萘胺在黄棕壤中的降解途径可能是脱烷基,降解产物可能为 *N*-甲基-2-(1-萘氧基)丙酰胺和 *N*-乙基-2-(1-萘氧基)丙酰胺.草萘胺在黄棕壤、砖红壤和黑土上的吸附系数(K_f)值分别为 1.29、3.43 和 13.36, 3 种土壤上的吸附自由能(ΔG)均小于 40 kJ·mol⁻¹,即以物理吸附为主,其吸附行为可用 Freundlich 模型描述.红外光谱学研究进一步证实了 3 种土壤对草萘胺吸附容量差异是黑土>砖红壤>黄棕壤.

关键词:草萘胺;降解;吸附;土壤

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)06-1729-08

Degradation and Adsorption Behavior of Napropamide in Soils

GUO Hua, ZHU Hong-mei, YANG Hong

(College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract:Chromatography (HPLC and GC-MS) and spectroscopy (UV and FT-IR) methods were conducted to study the degradation and adsorption behavior of napropamide in soils. Influence factors of degradation, degradation products and adsorption mechanism were analyzed. The results showed that degradation rate of napropamide increased with enhancing temperature (15-35℃) and organic matter content in soil was the most important factor which influenced the degradation half-life of napropamide in soil, and their relative coefficient (r) reached 0.9794. The degradation half-life of napropamide in sterilized soil was almost 3-fold of that in non-sterilized soil, and soil microorganisms were contributed to the degradation of napropamide. The probable degradation products were *N*-methyl-2-(1-naphthoxy)-propionamide and *N*-ethyl-2-(1-naphthoxy)-propionamide. The possible degradation pathways were dealkylation. Adsorption isotherms of napropamide on three soils such as Yellow-brown soil, Latersol and Black Soil could be described by Freundlich equation with the corresponding adsorption coefficient (K_f) of 1.29, 3.43 and 13.36, and the adsorption free energy (ΔG) of napropamide on the three soils was less than 40 kJ·mol⁻¹ which largely resulted from the physical adsorption involving in hydrogen-bonding, hydrophobic bonding, coordination and van der waal force. Comparison to the FT-IR spectra of the three soils, the results certificated that the sorption capacity of three soils was Black Soil > Latersol > Yellow-brown Soil.

Key words: napropamide; degradation; adsorption; soil

土壤是农药在环境中的集散地,田间施药大部分将进入土壤,不可避免地在环境各组成要素中迁移和转化,并影响环境的能量和物质循环^[1].草萘胺(napropamide)是一种酰胺类高效广谱除草剂,应用于多种水果、蔬菜和农作物上,主要用于防治一年生单子叶杂草和部分阔叶杂草^[2],已在世界范围内的许多国家登记使用^[3].草萘胺作为土壤芽前处理剂混入土层之后,其半衰期长达 70 d 左右,施药 1 次可解决整季杂草危害问题^[4].由于草萘胺在土壤中相对较长的持效期,其在土壤环境中的残留问题也引起了广泛关注.然而,关于草萘胺在土壤中的环境行为报道不多.为此,本研究通过室内模拟实验,对草萘胺在土壤中降解和吸附行为进行了较为系统的分析和评价,以期对草萘胺的合理使用及环境监测提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤、试剂与仪器

供试的黄棕壤、黑土和砖红壤分别采自江苏南京、黑龙江密山和云南西畴,理化性质见表 1.

草萘胺原药(96%),自制.丙酮、石油醚、氯化钠、无水硫酸钠(使用前经 650℃灼烧 4 h)、柱层析硅胶(100~200 目,使用前经 110℃活化 2 h,加水脱活)、颗粒活性炭(经酸洗碱洗 110℃烘干活化备用)均为 A. R. 级;甲醇为色谱级,水为二次重蒸水.

Waters 515 液相色谱仪(Waters, 美国)、Shimadzu

收稿日期:2007-06-09;修订日期:2007-09-17

基金项目:国家自然科学基金项目(20777037)

作者简介:郭华(1978~),女,博士研究生,主要研究方向为农药残留与环境毒理, E-mail: guohua_cqy@163.com

* 通讯联系人, E-mail: hongyang@njau.edu.cn

表 1 供试土壤的主要理化性质

Table 1 General physicochemical properties of the tested soil								
土壤类型	有机质 /%	速效钾 /mg•L ⁻¹	速效磷 /mg•L ⁻¹	砂粒 /%	粉粒 /%	粘粒 /%	阳离子交换量 /cmol•kg ⁻¹	pH
黑土	18.73	215.8	37.07	33.8	39.6	26.6	20.45	6.58
黄棕壤	1.40	91.5	34.3	5.64	64.84	29.52	17.10	7.65
砖红壤	5.13	249.1	14.8	16.8	27.2	56.0	6.62	5.28

2010 气相色谱-质谱联用仪(Shimadzu, 日本)、FT-IR 傅立叶红外光谱仪(Bruker, 德国)、UV-1700 紫外可见分光光度计(Shimadzu, 日本)、TOC-5000A 总有机碳(TOC)测定仪(Shimadzu, 日本)、J2-21 离心机(Beckman, 美国)、超净工作台(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)、GXZ-300D 生化培养箱(宁波江南仪器厂)、压力蒸汽灭菌锅(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)、DSH2-300 回旋多用水浴恒温振荡器(太仓光明实验分析仪器厂)、WD-35 旋转浓缩仪(Büchi, 瑞士)。

1.2 土壤中水溶性有机质(DOM)的提取与测定

取等量的 3 种土壤采用 1:2 的固液比(土壤干重/超纯水体积, g/mL), 在 25℃, 200 r/min 的水平恒温振荡仪上振荡 16 h, 然后于 4℃ 12 000 r/min 离心 20 min, 上清液过 0.45 μm 的滤膜, 滤液中的有机物即为 DOM^[5], 所得可溶性有机物溶液经 TOC 仪检测确定其有机碳含量(表 2)。

表 2 不同土壤来源的 DOM 性质

Table 2 Properties of dissolved organic matter from soils		
土壤类型	总有机碳/mg•L ⁻¹	E ₄ /E ₆
黄棕壤	146.3	7.33
砖红壤	262.1	3.98
黑土	373.5	4.86

1.3 土壤中 DOM 紫外可见光谱(UV)分析

(1)E₄/E₆ 将 3 种土壤的 DOM 浓度调节总有有机碳至 146 mg•L⁻¹, 在 465 nm 和 665 nm 处分别测定 DOM 溶液的消光值^[6,7](分别记为 E₄ 和 E₆), 计算 E₄/E₆ 值(表 2)。

(2)紫外扫描 将 3 种土壤的 DOM 浓度稀释至总有机碳为 7.3 mg•L⁻¹, 用 UV-1700 型紫外可见分光光度计在 190 ~ 400 nm 波长范围进行全扫描, 即可得紫外扫描图^[7]。

1.4 土壤样品的傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析

将 1 mg 干燥的土壤样品与 200 mg 干燥的 KBr(光谱纯)磨细混匀后制片, 用 FT-IR 光谱仪测定^[8]。3 种土壤样品的测定条件完全一致。

1.5 草萘胺在土壤中的降解

取表层(0 ~ 20 cm)的新鲜土壤, 除去砂砾和植株残体等杂物, 置于室内通风处自然风干。土壤磨细后, 过 40 目筛, 调节土壤含水量为最大田间持水量的 60%, 在恒温条件下适应性培养 2 周。

1.5.1 土壤类型对草萘胺降解的影响

取 20 g 上述经预培养的 3 种土壤样品放入 250 mL 锥形瓶中, 按 10 mg•kg⁻¹ 土的量加入草萘胺, 混匀, 然后将所有土样放入(25 ± 1)℃恒温培养箱内黑暗培养。

1.5.2 温度对草萘胺降解的影响

取 20 g 上述经预培养的黄棕壤放入 250 mL 锥形瓶中, 按 10 mg•kg⁻¹ 土的量加入草萘胺, 混匀, 然后将所有土样放入(15 ± 1)℃、(25 ± 1)℃和(35 ± 1)℃恒温培养箱内黑暗培养。

1.5.3 草萘胺在灭菌与未灭菌土壤中的降解

取 20 g 上述经预培养的灭菌(经湿热灭菌)和未灭菌黄棕壤放入 250 mL 锥形瓶中, 按 10 mg•kg⁻¹ 土的量加入草萘胺, 混匀, 然后将所有土样放入(25 ± 1)℃恒温培养箱内黑暗培养。

1.5.1 ~ 1.5.3 中每个处理均设 3 次重复, 当培养 0、10、20、30、40、50、60 和 90 d 时, 取样测定草萘胺的残留量。

1.6 草萘胺在土壤中的吸附实验

取表层(0 ~ 20 cm)的新鲜土壤, 除去砂砾和植株残体等杂物, 置于室内通风处自然风干, 过 20 目筛。试验配置 5 种不同浓度(1、2、4、8、16 μg•mL⁻¹)的草萘胺 0.01 mol•L⁻¹ CaCl₂ 水溶液, 加入 10 mL 各浓度草萘胺水溶液和 2 g 土壤于 50 mL 具塞离心管中, (25 ± 1)℃恒温振荡 24 h, 6 000 r/min 转速离心 15 min, 上清液过 0.45 μm 的滤膜, 待测^[9]。每处理重复 3 次, 同时做空白对照。

1.7 土壤中草萘胺残留量的测定

称取 20 g 土样放入 250 mL 三角瓶中, 加入 2 次 10 mL 水和 30 mL 丙酮, 置于超声仪上超声提取 30 min 和 15 min, 每次过滤, 收集滤液; 再用 30 mL 丙酮洗涤土壤残渣和抽滤瓶, 合并滤液。30 ~ 40℃条件下真空旋转浓缩丙酮。水相转移至 250 mL 分液漏斗,

用 5 mL 石油醚分 3 次洗涤圆底烧瓶并转入分液漏斗中,加入 50 mL 6% 的氯化钠水溶液,振摇 1 min,分别用 50、50 和 30 mL 石油醚萃取水层 3 次,收集有机相,过无水硫酸钠,真空旋转浓缩近干,最后用氮气吹干。

用玻璃层析柱净化:在柱两端各加入 2 cm 厚的无水硫酸钠,中间加入 5 g 经处理的层析硅胶;10 mL 石油醚预淋;用 2×3 mL 丙酮洗涤烧瓶并转移至柱中;用 30 mL 丙酮/石油醚(1:4,体积比)混合液洗脱;收集洗脱液,真空旋转浓缩近干,氮气流吹干,待检测。

HPLC 操作条件:色谱柱为 ODS (250 mm×4.6 mm ID, 5 μm);流动相为甲醇:水(75:25,体积比);流速为 0.6 mL·min⁻¹;紫外检测波长为 230 nm;进样量为 20 μL;外标峰面积法定量。

1.8 草萘胺在土壤中降解产物分析

降解产物的提取和净化方法同 1.7. 采用 GC-MS 方法对降解产物进行分析.其测定条件为:Rtx-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管柱;气化室温度为 250℃;进样方式为不分流;样品时间为 1.00 min;柱温为程序升温,初始温度 80℃保持 1 min,然后以 20℃·min⁻¹升温到 140℃,再以 10℃·min⁻¹升温到 280℃保持 3 min.载气:高纯氦气;流速为 50 mL·min⁻¹;进样量为 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 土壤类型对草萘胺降解的影响

草萘胺在 3 种土壤中的降解动态见图 1. 将试验数据运用 DPS 软件^[10]进行统计分析表明:用一级动力学方程可很好地描述草萘胺降解曲线(相关系数均在 0.9 以上,表 3). 从表 3 可以看出,在 3 种不同类型土壤中,草萘胺在黄棕壤、黑土和砖红壤中的降解半衰期分别为 79.1、55.3 和 69.6 d;降解速率常数分别为 0.008 7、0.012 5 和 0.010 0. 说明草萘胺在 3 种土壤的降解速率大小依次为黑土>砖红壤>黄棕壤,其中草萘胺在黑土中降解最快,黄棕壤中降解最慢。

2.2 温度对草萘胺降解的影响

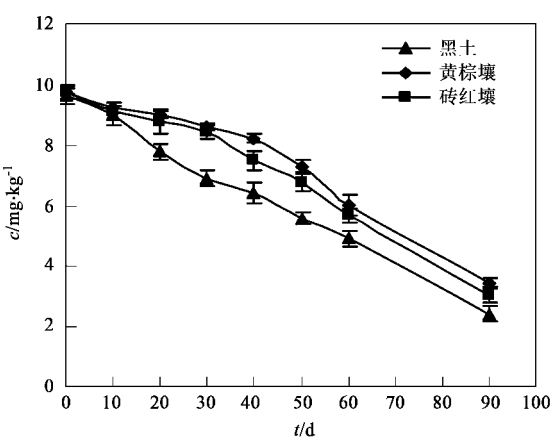


图 1 草萘胺在不同类型土壤中的降解动态
Fig.1 Degradation of napropamide in different kinds of soils

在不同温度条件下,草萘胺在黄棕壤中的降解动力学参数见表 4.从中可以看出,随着土壤温度的升高,草萘胺在土壤中的降解速率也随之增加.在 15~25℃之间,草萘胺的降解速率随温度的升高而明显加快,在 60 d 内的降解率由 28.92% 增加到 38.14%;而在 25~35℃之间,草萘胺降解速率的增加随温度升高不如 15~25℃之间那么明显,即温度升高 10℃,降解率仅增加 5.40%. 结果表明 25~35℃为草萘胺土壤降解的最适温度,温度过低,草萘胺降解缓慢,温度过高,降解速率增加,但不显著.农药在土壤中的消解主要是挥发、水解和微生物降解等所引起的.Wander 等^[11]研究发现,草萘胺田间土壤中几乎是无挥发的,说明草萘胺降解可能是水解和微生物降解的共同作用.EPA^[12]实验证实草萘胺在 pH 5、7 和 9 条件下是稳定的,但在水中的光解是迅速的,光照是影响其降解的主要因素,本实验是在黑暗避光的条件下进行,由此推断草萘胺在土壤中的降解可能主要是微生物引起的.适宜的降解温度(25~35℃)与微生物活动最旺盛的温度相一致,究其原因,可能是随温度升高逐渐接近于环境微生物生长的适宜温度时,微生物活动增强,酶活性提高,使草萘胺的降解速率加快.此外也可能是由于温度升高使有机物粘度降低,生物可利用度提高^[13],从而促进了草萘胺的降解。

表 3 草萘胺在不同类型土壤中降解动力学参数

Table 3 Degradation kinetic parameters of napropamide in different kinds of soils						
土壤类型	降解动力学方程 $c = c_0 e^{-kt}$	降解速率 常数(k)	相关系数(r)	半衰期 /d	F 值	显著性 水平(p)
黄棕壤	$c = 10.3469e^{-0.0095t}$	0.008 7	0.936 3	79.1	42.66	6.20×10^{-4}
黑土	$c = 10.0051e^{-0.0125t}$	0.012 5	0.986 0	55.3	209.25	1.00×10^{-5}
砖红壤	$c = 10.3862e^{-0.0100t}$	0.010 0	0.954 7	69.6	61.73	2.20×10^{-4}

表 4 不同温度下草萘胺在土壤降解的动力学参数

Table 4 Degradation kinetic parameters of napropamide at different temperature in soil							
温度	降解动力学方程 $c = c_0 e^{-kt}$	相关系数 (r)	降解速率 常数(k)	半衰期 /d	降解率 (60 d)/%	F 值	显著性水平 (p)
15℃	$c = 10.3906e^{-0.0072t}$	0.927 8	0.007 2	96.9	28.92	37.10	8.90×10^{-4}
25℃	$c = 10.4459e^{-0.0087t}$	0.936 3	0.008 7	79.1	38.14	42.66	6.20×10^{-4}
35℃	$c = 10.5108e^{-0.0096t}$	0.940 7	0.009 6	72.2	43.54	46.12	5.0×10^{-4}

2.3 土壤灭菌与未灭菌对草萘胺降解的影响

在土壤降解试验中,灭菌土壤样品的试验结果反映了非生物降解(包括水解和化学降解等)作用,而未灭菌土壤样品的试验结果则反映了生物降解和非生物降解的共同作用.因此,微生物降解的试验数据应当是由灭菌土壤中的农药残留量减去相应时间未灭菌土壤中的农药残留量^[14].

从表 5 和图 2 可以看出:微生物对草萘胺在土壤中的降解具有明显影响,其在灭菌和未灭菌土壤

中的降解速率常数分别为0.002 9和0.008 7.另外草萘胺在未灭菌和灭菌时的降解半衰期分别为 79.1 d 和 240.8 d,灭菌条件下的半衰期约是未灭菌时的 3 倍;有微生物降解条件下的理论半衰期是 135.1 d,理论降解速率常数为0.005 1,是灭菌条件下降解速率常数的近 2 倍.这些结果都说明草萘胺在土壤中的降解主要由微生物引起,微生物的存在加速了草萘胺的降解,而由水解和化学降解等非生物降解作用所引起的降解相对较小.

表 5 灭菌与未灭菌土壤中草萘胺的降解动力学参数

Table 5 Degradation kinetic parameters of napropamide in sterilized and unsterilized soils						
处理	降解动力学方程 $c = c_0 e^{-kt}$	降解速率 常数(k)	相关系数 (r)	半衰期 /d	F 值	显著性水平 (p)
灭菌	$c = 10.0170e^{-0.0029t}$	0.002 9	0.932 3	240.8	39.85	7.40×10^{-4}
未灭菌	$c = 10.4459e^{-0.0087t}$	0.008 7	0.936 3	79.1	42.66	6.20×10^{-4}
微生物降解	$c = 10.1376e^{-0.0051t}$	0.005 1	0.965 4	135.1	82.15	1.0×10^{-4}

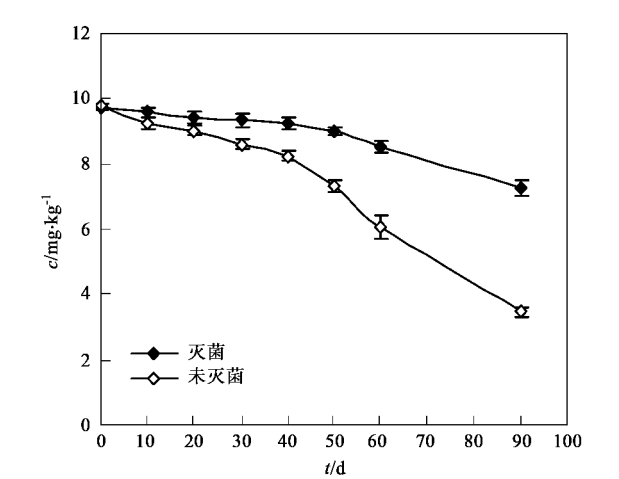


图 2 灭菌与未灭菌土壤中草萘胺的降解动态
Fig.2 Degradation dynamics of napropamide in sterilized and unsterilized soils

2.4 土壤理化性质对草萘胺降解的影响

农药在土壤中的降解还与土壤的理化性质有关^[15,16].将草萘胺在黄棕壤、黑土和砖红壤 3 种旱地土壤中的降解半衰期与各土壤性质如有机质含量、pH 值、阳离子交换量(CEC)和粘粒含量数值进行单因子线性回归分析(见表 6),发现土壤有机质含量与草萘胺半衰期表现出良好的相关性,其相关系数

为0.979 4,而 pH 值和 CEC 等与草萘胺半衰期之间的相关性却很小.这说明影响草萘胺在土壤中降解的主要因素为土壤有机质含量,土壤有机质越高(如黑土),其降解越快,这可能与土壤有机质越高,土壤中微生物数量越大有一定的关系.

表 6 草萘胺降解半衰期与土壤性质间的相关性

Table 6 Correlation of the degrading half-life of napropamide and properties of soil		
土壤性质	回归方程	相关系数(r)
有机质(OM)	$Y = -1.288 OM + 78.82$	0.979 4
pH	$Y = 3.477 5 pH + 45.385$	0.344 5
阳离子交换量(CEC)	$Y = -0.206 6 CEC + 28.774$	0.343 1
粘粒(Clay)	$Y = 0.276 8 Clay + 18.552$	0.2047

2.5 草萘胺土壤中降解产物的分析

本实验以南京黄棕壤为供试土样,按照 1.5.1 的方法进行培养,以培养 90 d 为取样时间,同时设置无草萘胺的空白土样对照.采用 1.7 操作条件提取土壤样品及空白土壤样品,在 1.8 的色谱条件下分析草萘胺土壤中的降解产物.图 3 为草萘胺标准样品的总离子流图,从中可知草萘胺的色谱出峰时间为 16.35 min.图 4 为草萘胺标准样品的质谱图,用于比较草萘胺土壤降解产物的质谱图.降解产物

的总离子流图、质谱图和可能的降解途径分别见图 5~7.

从降解产物的总离子图(图 5)可知,降解产物可能有 A 和 B 2 种,其他峰的分子离子(m/z)有的大于草萘胺的相对质量 271,有的为不合理,还有的与空白对照是土壤本身提取的物质,均认为不可能为降解产物.

图 6(A)中可知, m/z 229 是降解产物 A 的分子离子峰,即为草萘胺脱甲基和脱乙基后生成的 *N*-甲基-2-(1-萘氧基)丙酰胺降解产物.在图 6(B)中,因

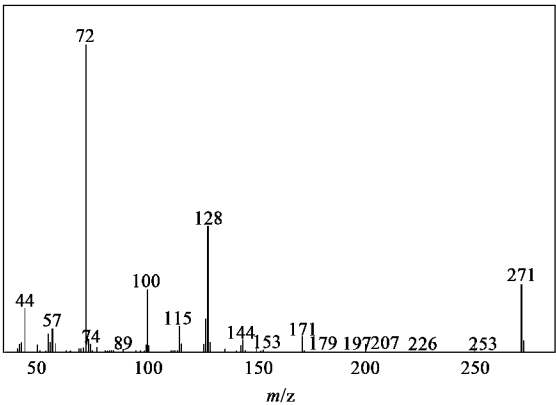


图 4 草萘胺标准样品的质谱图
Fig.4 MS spectrum of standard napropamide

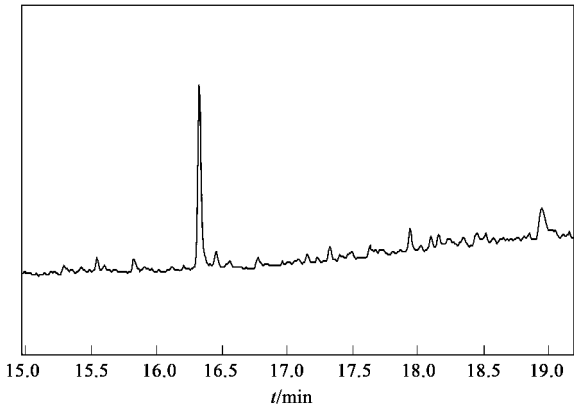


图 3 草萘胺标准样品的总离子流图

Fig.3 Total ion chromatogram of GC-MS of standard napropamide

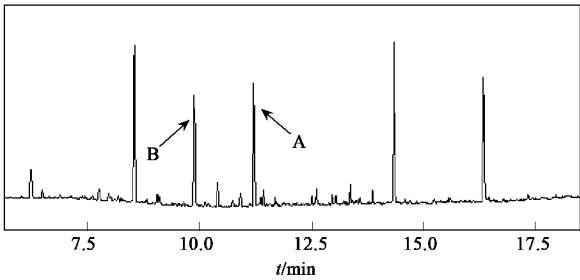


图 5 黄棕壤中草萘胺降解产物的总离子流图

Fig.5 Total ion chromatogram of GC-MS of napropamide degradation products in Yellow-brown soil

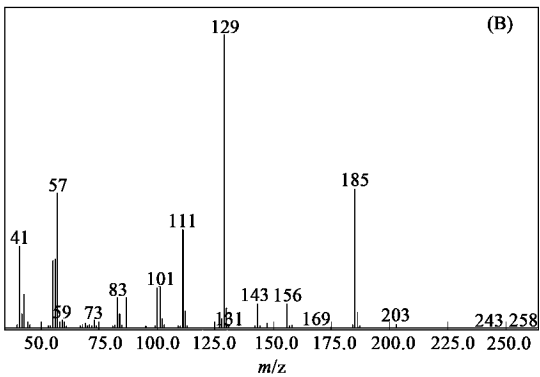
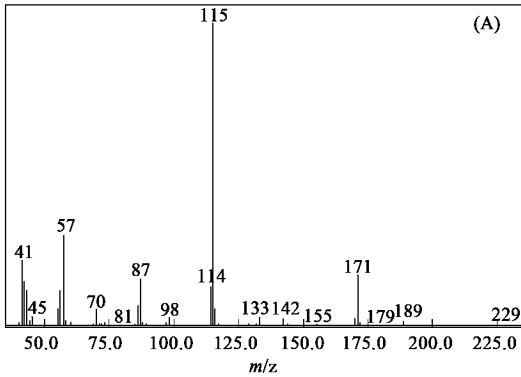


图 6 草萘胺在黄棕壤中降解产物的质谱图

Fig.6 Mass chromatogram of degradation product A and B in Yellow-brown soil

m/z 258 与 m/z 271 之差为 13,是草萘胺降解的不合理碎片,因此认为它不是降解产物 B 的分子离子峰,可能是色谱柱中带有微量杂质.因此,认为 m/z 243 才是降解产物 B 的分子离子峰,即草萘胺脱乙基后生成的 *N*-乙基-2-(1-萘氧基)丙酰胺降解产物.图 7 为草萘胺在土壤中可能的降解途径.

2.6 草萘胺在 3 种土壤上的吸附

除草剂草萘胺的吸附等温线用 Freundlich 方程

来定量描述比较合理^[17].等温吸附曲线见图 8. 草萘胺在黄棕壤、砖红壤和黑土上的吸附系数(K_f)值分别为 1.29、3.43 和 13.36(表 7),3 种土壤对草萘胺吸附能力大小顺序依次为:黑土 > 砖红壤 > 黄棕壤.

化学物质在吸附过程中其自由能变化值可以作为衡量吸附反应程度或推动力的定量依据^[18]. 偏摩尔自由能变化量越大,吸附作用进行的程度也就越

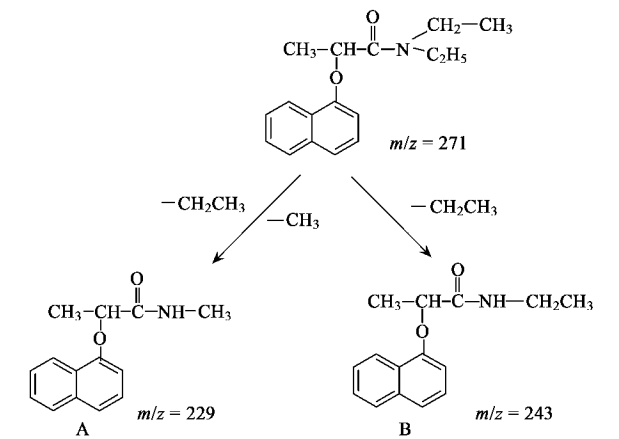


图 7 草萘胺在黄棕壤中可能的降解途径

Fig. 7 Possible pathways of napropamide degradation in Yellow-brown soil

大.草萘胺在黄棕壤、砖红壤、黑土上吸附时平均偏摩尔自由能的变化值(-F)分别为1 328.7、1 964.5和3 296.0 J•mol⁻¹,说明草萘胺在 3 种土壤上的吸附作用程度为黑土> 砖红壤> 黄棕壤.草萘胺在 3 种土壤上的吸附自由能(ΔG)在 10.43 ~ 11.21 kJ•mol⁻¹之间(均小于 40 kJ•mol⁻¹),说明草萘胺在 3 种土壤

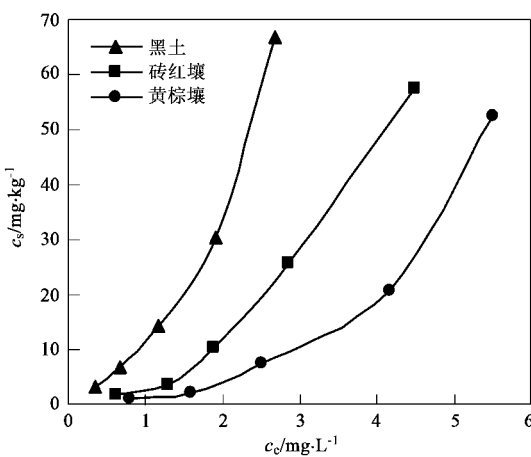


图 8 草萘胺在 3 种土壤上的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of napropamide on three soils

上的吸附以物理作用为主,其吸附作用机理可能有氢键、疏水作用、偶极作用力和范德华力等作用^[19].有机质吸附常数分别为 9 214.28、6 686.15 和 7 133.23,说明草萘胺在土壤中具有很弱的移动性(表 7).

表 7 草萘胺在 3 种土壤上吸附反应参数

Table 7 Sorption parameters for napropamide on three soils

土壤类型	K_f	$1/n$	r	$-F/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	K_{OM}	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
黄棕壤	1.29	2.012	0.981 7	1 328.7	9 214.28	11.21
砖红壤	3.43	1.816	0.983 4	1 964.5	6 686.15	10.43
黑土	13.36	1.431	0.991 3	3 296.0	7 133.23	10.58

一般认为,农药在土壤上的吸附主要与土壤理化性质以及农药本身的性质有关^[20,21].草萘胺属于非离子型的弱极性化合物,将 3 种土壤对草萘胺的吸附系数(K_f)值与各土壤有机质含量、pH 值、阳离子交换量(CEC)和粘粒含量等数据进行单因素分析(见表 8).结果发现土壤有机质含量与草萘胺吸附系数 K_f 值相关性极强,其相关系数达到 0.999 2,呈显著正相关.而通过对土壤酸碱度(pH)、阳离子交换量(CEC)和土壤粘粒等因子与吸附系数(K_f)值进行相关性比较,发现这些土壤性质与草萘胺吸附系数 K_f 值相关性较差,这说明影响草萘胺在土壤中吸附的最主要因素是土壤的有机质含量.

2.7 不同来源土壤的可溶性有机质(DOM)紫外光谱图

由图 9 可见 3 种土壤的 DOM 在 220 nm 波长处都出现了较强的吸收峰.虽然来源于 3 种土壤的 DOM 在紫外扫描测定时 DOM 浓度是相同的(7.3 mg•L⁻¹),但是吸收峰强度差别很大,黑土 DOM 的吸

表 8 吸附系数(K_f)与 3 种土壤理化性质的相关性分析

Table 8 Correlation between adsorption coefficient K_f and properties of soils

土壤性质	回归方程	相关系数(r)
有机质(OM)	$K_f = 0.705\ 5OM + 0.086\ 1$	0.999 2
粘粒(Clay)	$K_f = 0.171\ 9Clay + 12.45$	0.432 2
阳离子交换量(CEC)	$K_f = 0.497\ 9CEC - 1.305\ 7$	0.557 3
pH	$K_f = -0.600\ 8pH + 9.933\ 8$	0.110 9

收最强,黄棕壤 DOM 吸收最弱,这可能与 DOM 组成成分有关.土壤中 DOM 主要由疏水性组分(HOB、HOA 和 HON)、亲水性组分(HIM)和酸不溶组分(AIM)组成^[22,23].在本实验中,3 种土壤的 DOM 吸光强度差异很大,可能是由于黑土 DOM 中不饱和共轭物质较多,导致其吸收强度增大;而黄棕壤 DOM 不饱和共轭物质相对较少,吸收强度较小;砖红壤 DOM 不饱和程度介于两者之间,吸收强度也居中.此外,3 种土壤 DOM 吸光强度的显著差异与 3 种土壤对草萘胺的吸附能力大小相一致,进一步证实了黑土中含有更多能与草萘胺分子键合的官能团,从

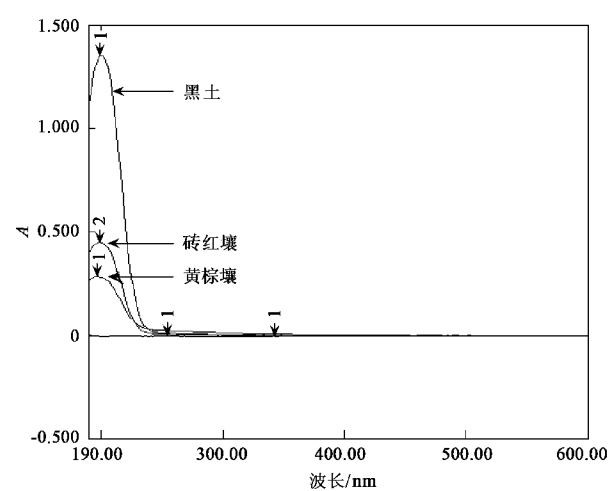


图9 3种土壤中DOM的紫外光谱图
Fig.9 UV spectra of DOM from three soils

而增加了对草萘胺的吸附作用.

2.8 土壤的红外光谱图

3种土壤红外光谱图的主要吸收峰位置见表9.

表9 3种土壤红外光谱图主要吸收峰位置

Table 9 Main infrared absorption peaks in the FT-IR spectra of soils												
样品	吸收峰位置/ cm^{-1}											
砖红壤	3 619	3 441	3 169	1 638	1 400	1 020	918	798	753	693	533	472
黄棕壤	3 619	3 427	3 141	1 634	1 400	1 027		784		693	530	469
黑土		3402	3180	1634	1400	1029		784		693	527	467

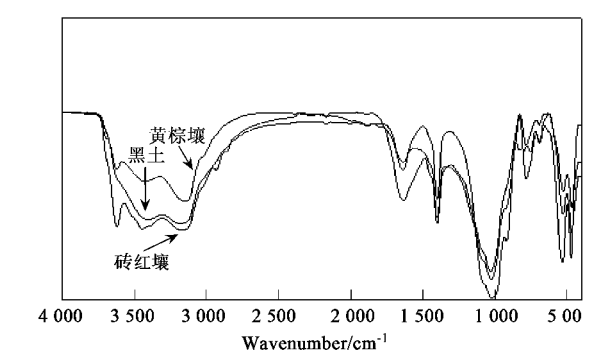


图10 3种土壤的红外光谱图
Fig.10 FT-IR spectra of three soils

黄棕壤的图谱与砖红壤略有区别,砖红壤比黄棕壤在 918 和 753 cm^{-1} 多了 2 个弱的吸收区,这可能与土壤性质差异有关.黑土的红外光谱图显示 7 个强吸收区(4 000 ~ 3 000、1 800 ~ 1 500、1 500 ~ 1 375、1 375 ~ 875、784、527 和 467 cm^{-1})和 1 个弱吸收区(3 000 ~ 2 875 cm^{-1}).4 000 ~ 3 000 cm^{-1} 可能是一OH 的伸缩振动吸收峰,由于此吸收峰太强,以致 N—H 的伸缩振动峰被掩盖而不明显.黑土在 1 634

从中可以看出,3 种土壤大多数吸收峰位置相同,这说明了 3 种土壤均含有一些相同的官能团.

从图 10 可看出,砖红壤在 4 000 ~ 3 000 cm^{-1} 存在 1 个宽的吸收带,依据 Morrison 等^[24] 的解析,这可能是醇和酚等的一OH 的伸缩振动吸收峰;3619 和 3 441 cm^{-1} 是 N—H 的伸缩振动双峰;3 169 cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动吸收峰;1 638 cm^{-1} 为 C=C 和分子间或分子内形成氢键的 C=O 的伸缩振动峰;1 400 cm^{-1} 中等强度吸收峰是 N—H 弯曲振动的吸收峰;1 260 ~ 1 000 cm^{-1} 的强吸收峰是多糖类、醇类、羧酸类及酯类 C—O 的伸缩振动峰;870 ~ 640 cm^{-1} 的尖峰是 C=C—H 的面外弯曲振动吸收峰,它是不饱和物质的特征峰.4 000 ~ 3 000、1 638 和 870 ~ 640 cm^{-1} 吸收峰的存在说明砖红壤中含有醇和酚等的一OH 等功能团;3619、3 441 和 1 400 cm^{-1} 处的吸收峰则表明样品中—NH 的存在,而 4 000 ~ 3 000 和 1 260 ~ 1 000 cm^{-1} 吸收峰表明了多糖、醇或酚等的存在.

cm^{-1} 也存在 C=C 和分子间或分子内形成氢键的 C=O 的伸缩振动峰.1 400 cm^{-1} 是黑土中 N—H 的弯曲振动峰.1 260 ~ 1 000 cm^{-1} 的强吸收峰是多糖类、醇类、羧酸类及酯类 C—O 的伸缩振动峰.同时,黑土在 690 ~ 610 cm^{-1} 存在 N—H 和 C—H 的弯曲振动吸收峰.3 000 ~ 2 875 cm^{-1} 是饱和 C—H 的伸缩振动峰^[25].

通过 3 种土壤红外光谱图的综合比较,可以看出在土样和 KBr 用量完全相同的实验条件下,3 种土的吸收峰强度具有一定的差异.从图 10 中可以看出在 4 000 ~ 3 000 cm^{-1} 吸收区砖红壤吸收强度大于黑土,但都高于黄棕壤的吸收强度,可推断砖红壤中含有较多的含—OH 功能团的物质;而在 1 634 cm^{-1} 吸收区黑土的吸收强度要明显高于砖红壤和黄棕壤,同时 1 634 cm^{-1} 是 C=C 和分子间或分子内形成氢键的 C=O 的伸缩振动峰,说明黑土比砖红壤和黄棕壤含有更多的不饱和物质;1 260 ~ 1 000 cm^{-1} 为多糖类、醇类、羧酸类及酯类 C—O 的伸缩振动峰,砖红壤此处吸收最强意味着其可能含有较多的糖类物质.综上所述,虽然 3 种土壤具有一些共

同的功能团,但不同土壤中官能团的吸收强弱有差异.3 种土壤中砖红壤含有一OH 功能团最多;黑土以含 C=C 不饱和键等功能团最多;黄棕壤中各种官能团含量均低于砖红壤和黑土.这一结果与 3 种土壤 DOM 的紫外吸收强度完全吻合,也进一步证实了草萘胺在 3 种土壤中的吸附容量的差异是黑土>砖红壤>黄棕壤.

3 结论

(1)草萘胺在 3 种不同类型土壤中的降解,以黑土最快,黄棕壤最慢;在 15~35℃ 间,草萘胺降解速率随着温度升高而增加;土壤有机质含量是影响草萘胺降解的最主要因素,其与草萘胺降解半衰期相关系数为0.979 4;灭菌土壤其半衰期远大于未灭菌土壤,草萘胺在土壤中的降解可能与土壤微生物有关;其土壤中降解途径可能为脱烷基,降解产物可能为:*N*-甲基-2-(1-萘氧基)丙酰胺和 *N*-乙基-2-(1-萘氧基)丙酰胺.

(2)3 种土壤对草萘胺的吸附容量差异较大,吸附量大小依次为:黑土>砖红壤>黄棕壤;草萘胺在土壤上的吸附以物理作用为主,吸附机制可能是氢键、疏水作用、配位键结合和范德华力等作用;草萘胺在土壤中的吸附特性与土壤理化性质有很大关系,吸附系数 K_f 与土壤有机质含量呈显著正相关;紫外光谱和红外光谱研究进一步证实了 3 种土壤对草萘胺吸附容量差异是黑土>砖红壤>黄棕壤.

参考文献:

[1] 吴慧明,朱金文,张晶,等. 新型杀螨剂 F1050 在不同类型土壤中的降解研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(6): 978-982.

[2] 刘乾开. 新编农药使用手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002. 428-430.

[3] The extension toxicology network [EB/OL]. <http://extoxnet.orst.edu/pips/napropam.htm>.

[4] 刘长令. 世界农药大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 243.

[5] Zhou L X, Wong J W C. Microbial decomposition of dissolved organic matter and its control during a sorption experiment [J]. J Environ Qual, 2000, 29: 1852-1856.

[6] Chen Y, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratios [J]. Soil Sci Soc Am J, 1977, 41: 352-358.

[7] 占新华,周立祥,沈其荣,等. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 470-474.

[8] Provenzano M R, Senesi N, Piccone G. Thermal and spectroscopic characterization of composts from municipal solid wastes [J]. Compost Sci Util, 1998, 6(3): 67-73.

[9] Yang H, Wu X, Zhou L X, *et al.* Effect of dissolved organic matter on chlorotoluron sorption and desorption in soils [J]. Pedosphere, 2005, 15: 432-439.

[10] 唐启义,冯明光. 实用统计分析及其 DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 648.

[11] Wander M M, Traina S J, Stinner B R. The effects of organic and conventional management on biologically active soil organic matter fractions [J]. Soil Sci Soc Am J, 1994, 58: 1130-1139.

[12] U. S. Environmental Protection Agency. Environmental Effects Branch. Chemical Profile: Napropamide[M]. Environmental Fate and Effects Division, Washington, D C, 1984. 10-105.

[13] 张卫. 农药阿维菌素在环境中降解和代谢研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004. 30-31.

[14] 王学东,周红斌,王慧利,等. 咪唑烟酸在不同土壤中的降解动态及其影响因子[J]. 农药学报, 2004, 6(1): 53-57.

[15] 吴春先,吕潇,慕卫,等. 环境条件和微生物对灭线磷降解的影响[J]. 农药学报, 2002, 4(1): 45-51.

[16] Jones R J, Norris F R. Factors affecting degradation of aldicarb and ethoprop [J]. J Nematol, 1998, 30(5): 45-55.

[17] 马爱军,周立祥,何任红. 水溶性有机物对草萘胺在土壤中吸附与迁移的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 356-360.

[18] 欧晓明. 新农药硫脲醚的环境行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004. 68-70.

[19] Carter M C, Kilduff J E, Weber W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 1773-1780.

[20] Boivin A, Cherrier R, Schiavon M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils [J]. Chemosphere, 2005, 61: 668-676.

[21] 张伟,王进军,张忠明,等. 烟嘧磺隆在土壤中的吸附及与土壤性质的相关性研究[J]. 农药学报, 2006, 8(3): 265-271.

[22] 周江敏,代静玉,潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 731-735.

[23] 代静玉,秦淑平,周江敏. 土壤中溶解性有机质分组组分结构特征研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(5): 721-727.

[24] Morrison R T, Boyd R N. Organic chemistry [M]. (5th ed). Newton, Massachusete: Allyn and Bacon, Inc, 1987. 574-576.

[25] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter [J]. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53: 1695-1701.