

磺酰脲类除草剂在环境中的光降解研究*

——水溶液中的光解动力学

杨曦 王晓书* 朱春媚 孔令仁 王连生

(南京大学环境科学与工程系, 南京 210093 E-mail: linren@nju.edu.cn)

摘要 以汞灯为光源, 研究了甲黄隆、苯黄隆、氯黄隆、氯嘧黄隆、苄嘧黄隆和胺苯黄隆 6 种磺酰脲类除草剂在水溶液中的光解动力学。结果表明 5 种磺酰脲的降解呈一级动力学反应(苯黄隆除外); 体系的 pH 值对降解速率影响不明显, 光强的影响较明显; H₂O₂、丙酮和溶解有机质(DOM)均可促进磺酰脲光解; 溶解氧对该类除草剂光解的影响表现为光氧化与淬灭 2 种作用的竞争。

关键词 光解, 磺酰脲, 除草剂, 反应动力学。

Photodegradation of Sulfonylurea Herbicides ——Photolysis Kinetics in Aqueous Solution

Yang Xi Wang Xiaoshu Zhu Chunmei Kong Lingren Wang Liansheng

(Dept. of Environmental Science and Engineering, Nanjing University 210093 E-mail: linren@nju.edu.cn)

Abstract The photodegradation kinetics of six sulfonylurea herbicides, which are metsulfuron-methyl, chlorsulfuron, tribennuron, chlorimuron, bensulfuron, and DPX-A7881, has been studied in aqueous solution by irradiation of mercury lamps. The primary degradation of each herbicide except for tribenuron follows a pseudo-first-order kinetics. The pH of the reaction buffers has shown little effect on the photolysis of these compounds, while the presence of hydrogen peroxide, acetone and dissolved organic matter (DOM) as well as the enhancement of irradiation intensity could accelerate the photoreactions of these herbicides. It is considered that dissolved oxygen has a competitive effect of photooxidation and quenching on the photodegradation of sulfonylurea herbicides.

Keywords photolysis, sulfonylurea, herbicides, kinetics.

研究磺酰脲类除草剂(含—SO₂NHCONH—结构)在水、土壤环境中降解、消失的规律及最佳使用技术, 是磺酰脲类除草剂研究的重点领域之一^[1]。目前, 国内外学者围绕磺酰脲降解行为展开的研究工作主要集中在水解和微生物降解等方面^[2,3]。文献中对该类除草剂光降解的报道很少, 尚缺乏对其光解机理的分析^[4-6]。

本文以汞灯为光源, 研究了 pH 值、光强、氧化剂和敏化剂等若干因素对磺酰脲光解反应

动力学的影响。这一工作有助于全面了解磺酰脲类除草剂在环境中滞留、迁移、转化等行为, 为正确评价其药效和环境安全性提供科学依据。^[1]

1 实验和方法

1.1 试剂

* 国家自然科学基金资助课题(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29377273

** 现在南京大学现代分析中心工作

杨曦: 男, 26 岁, 博士生

收稿日期: 1998-02-27

甲黄隆、氯黄隆、苯黄隆、氯嘧黄隆、苄嘧黄隆和胺苯黄隆均为溧阳化工厂产品,经提纯后纯度达 98%。甲醇为色谱纯试剂,乙醇、丙酮和 H_2O_2 等试剂均为分析纯。提取溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)的天然水样采自南京紫霞湖,抽滤、酸化至 $pH=2$ 后低温(4)保存。CHA-111 非极性树脂由南京大学环境科学研究所张全兴教授提供。

1.2 DOM 的提取、富集和测定

CHA-111 树脂依次用 2-3BV(树脂床体积)95%乙醇、5%盐酸淋洗,最后用蒸馏水洗至中性备用。50ml 水样以 20ml/h 流速过柱,用 50ml 5% NaOH 水溶液以 10ml/h 流速洗脱,洗脱液于冰箱中保存。采用 TOC-500 型总有机碳分析仪测定洗脱液的 TOC 值,测定条件:空气钢瓶分压, 5—6kg/cm²; 载气分压, 4—5kg/cm²; 炉温, 953K。

1.3 缓冲溶液的配制

0.02mol/L 乙酸和乙酸钠水溶液以 30/70 之比配制 $pH=5$ 的缓冲液, 0.02mol/L 磷酸二氢钾和 0.01mol/L 硼砂水溶液分别以 62

38, 18/82 之比配制 $pH=7$ 和 $pH=9$ 的缓冲液。用 pHs-25 型 pH 计测定其真实 pH 值。

1.4 光解实验及分析方法

所有反应液的光解均置于 NDC-2 型光解仪(南京大学环境科学与南京长宁无线电厂研制)中进行^[7], 同时进行暗对照。光源为 20W 低压汞灯, 300W 和 500W 中压汞灯(北京电光源研究所)。将每次取得的光照样、相应的对照样以甲醇稀释后进行 HPLC 分析。HPLC 仪组件为: GILSON302 型泵; VIGI 型进样阀; Spherisorb C₁₈ ODS 柱(250×4.6mm); Waters 紫外检测器。进样量 50 μ l, 每个样品至少进样 2 次。流动相为甲醇, 紫外检测波长为 254nm。

2 结果与讨论

2.1 缓冲体系中的光解

以低压汞灯为光源, 3 种磺酰脲的光解均遵循一级动力学规律(表 1)。苯黄隆在 3 种体系中的光解半衰期均约为 90min, 但是其 $\ln c-t$ 线性回归相关性较差, 估计其历程不是简单的直接光解过程。从表 1 可以看出, pH 对甲黄隆、

表 1 缓冲体系中 3 种磺酰脲的光解速率¹⁾

pH	甲 黄 隆			氯 黄 隆			氯 嘧 黄 隆		
	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>k</i> × 10 ³ /min	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>k</i> × 10 ³ /min	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>k</i> × 10 ³ /min
5	9	0.963	6.30	11	0.984	1.85	11	0.991	9.83
7	9	0.971	6.54	11	0.979	1.87	11	0.982	11.0
9	9	0.971	6.43	11	0.982	1.90	11	0.981	13.0

1) *n* 为光解不同时间的取样点数, *r* 为 $\ln c-t$ (*c* 为药品浓度, *t* 为光照时间) 线性回归的相关系数; *k* 为反应速率常数。

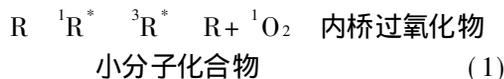
氯黄隆和氯嘧黄隆光解速率的影响不明显。其中, 氯黄隆的降解速率远低于其它 3 种黄隆。这可能是苯环上的酯基被氯取代的结果。类似地, Weiss 等发现苯环上胺基取代的磺酰脲的光化学反应较慢^[8]。

2.2 通氧、驱氧的影响

蒸馏水、通氧(驱氧) 10min、通氧 10min 3 种情况下碘量法测得溶解氧浓度分别为 7.37mg/L、0.90mg/L、25.4mg/L。溶解氧对光解影响的实验结果见表 2。5 种黄隆在实验条件下的光解遵循一级动力学规律, 推测可能是

直接光解。表内化合物的光解速率常数 *k* 均较大, 说明它们在 300W 中压汞灯照射下容易光解。

由表 2 可见, 通氧和驱氧状态下光解速率不一样, 5 种黄隆中有 3 种(胺苯黄隆、氯嘧黄隆、苄嘧黄隆) 表现为通氧时光解加快, 另 2 种(甲黄隆、氯甲隆) 则是驱氧时降解加快。这可能是光氧化过程与氧的淬灭过程竞争的结果(见(1)和(2)式)。





其中 R、 ${}^1\text{R}^*$ 和 ${}^3\text{R}^*$ 分别代表基态、激发单重态和激发三重态除草剂分子, ${}^1\text{O}_2$ 、 ${}^3\text{O}_2$ 分别代表单重态激发态和三重态基态氧分子. 若 ${}^1\text{O}_2$ 淬灭的过程 (2) 相对于 R 与 ${}^1\text{O}_2$ 生成内桥过氧化物的过程 (1) 占主导, 光解速率就会降低. 当溶解氧减少时, 对胺苯黄隆、氯嘧黄隆、苄嘧黄隆等化合物而言, ${}^1\text{O}_2$ 淬灭的速率可能占主导,

同时造成内桥过氧化物的生成速率降低, 从而使表观光解速率降低; 但是对甲黄隆、氯黄隆等化合物而言, 生成内桥过氧化物的速率较大而占据主导, 从而使表观光解速率提高. 从表 2 可以看出, 甲黄隆、氯黄隆在通氧和不通氧(氮)时的光解速率没有差别, 说明溶解氧的影响有一个界限. 总的来看, 溶解氧的影响较复杂, 还有待进一步探讨.

表 2 溶解氧对 5 种黄隆光解的影响¹⁾

	甲黄隆			氯黄隆			氯嘧黄隆		苄嘧黄隆		胺苯黄隆	
	O ₂	不	N ₂	O ₂	不	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
<i>n</i>	10	11	10	11	11	11	11	11	12	12	11	110
<i>r</i>	0.968	0.970	0.972	0.977	0.974	0.964	0.990	0.981	0.990	0.984	0.964	0.962
<i>k</i> × 10 ³ /min	25	25	34	22	22	27	17	16	9.9	8.3	6.5	5.2

1) pH= 7, O₂、N₂ 分别表示通氧、氮 10min, 不表示不通氧或氮

2.3 光强对光解的影响

以 300W 和 500W 中压汞灯为光源对 5 种磺酰脲溶液进行光解, 结果见表 3. 此实验条件下, 5 种磺酰脲的光解均遵循一级反应动力学. 与 300W 条件相比, 500W 条件下光解速率增至 1.6—2 倍, 光强对光解速率的影响明显.

2.4 H₂O₂ 对光解的影响

3 种磺酰脲在不同浓度 H₂O₂ 溶液中的光解速率见表 4. H₂O₂ 的存在可加快磺酰脲的光

解进程, 对胺苯黄隆的促进作用尤为明显. 这可能和 H₂O₂ 光解生成的 ·OH 具有强氧化性有关. 所以, H₂O₂ 浓度增大, 光解速率更快. Zafirio 等测得海水中 H₂O₂ 的浓度为 14—290nmol/L, 表层淡水中为 100—7000nmol/L, 污水、咸水湖中更多, 达 1000—33000nmol/L. 可见 H₂O₂ 是天然水体中普遍存在的一种光催化剂^[9].

表 3 汞灯光强对磺酰脲光解的影响(pH= 7)¹⁾

光源 强度	甲黄隆		氯黄隆		氯嘧黄隆		苄嘧黄隆		胺苯黄隆	
	<i>r</i>	<i>k</i> × 10 ³ /min								
300W	0.966	25	0.971	22	0.990	17	0.990	9.9	0.964	6.5
500W	0.982	44	0.970	44	0.963	34	0.970	19	0.954	12

1) *n* 均为 10, *r*、*k* 含义同表 1

表 4 H₂O₂ 对磺酰脲光解的影响¹⁾/ %

H ₂ O ₂ 浓度/mg · L ⁻¹	甲黄隆	氯黄隆	胺苯黄隆
0	80	79	39
100	86	92	77
1000	100	100	

1) pH= 7300W 中压汞灯

2.5 光敏剂的影响

(1) 丙酮的影响 丙酮几乎存在于每一个天然水环境中^[10]. 作为一种三重态光敏剂, 它

能通过电子能量转移机制加速有机物的降解. 实验结果证明了这一点, 且丙酮浓度愈大, 除草剂在单位时间内的降解率愈大(见表 5).

表 5 丙酮对磺酰脲光解的影响(1h 后降解率)¹⁾/ %

丙酮浓度/mg · L ⁻¹	甲黄隆	氯黄隆	胺苯黄隆
0	80	79	39
100	85	82	44
1000	100	100	

1) 300W 中压汞灯, pH= 7, DO= 7.37mg · L⁻¹

(2) DOM 的影响 水体中的 DOM 可以是酚、醛、酮等, 它们或以单体存在, 或以联合体分子存在. 本实验中用 CHA-111 树脂富集的有机物分子量在 1000 以内, TOC 值为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 作为一类天然光敏剂, DOM 在反应物光解进程中所起作用、涉及的机理较复杂^[11]. 本实验条件下, DOM 对甲黄隆、氯黄隆的光解均起促进作用(见表 6).

表 6 DOM 对磺酰脲光解半衰期的影响¹⁾

是否含有 DOM	甲黄隆/min	氯黄隆/min
无	27	31
有	18	21

1) 300W 中压汞灯, pH= 7, DO= $7.37\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

3 结论

(1) 以汞灯为光源, 磺酰脲类除草剂在水溶液中易发生光解作用, 半衰期在数 10 到数百 min 之间, 且基本上遵循一级反应动力学规律(苯黄隆除外).

(2) 缓冲体系的 pH 值对磺酰脲光解速率影响不明显, 但是随着光源强度增大, 除草剂降解速率明显加快.

(3) 分子氧可参与磺酰脲的光解, 其影响在 5 种除草剂中表现为光氧化与光淬灭 2 种作用的竞争.

(4) H_2O_2 能明显促进该类除草剂的光解, 且 H_2O_2 浓度愈大, 作用愈明显.

(5) 水体中的丙酮和 DOM 均可加速磺酰脲类除草剂在水溶液中的光解.

参 考 文 献

- 1 中国农业百科全书编辑部. 中国农业百科全书(农药卷). 北京: 农业出版社, 1993. 243
- 2 孙丙耀等. 磺酰脲类除草剂在土壤中的行为. 农药译丛, 1996, **18**(2): 35
- 3 Blair A M, Martin T D. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. Pestic. Sci., 1988, **22**: 195
- 4 Hermann M, Kotaias D, Korte F. Photochemical behavior of chlorosulfuron in water and in adsorbed phase. Chemosphere, 1985, **14**(1): 3
- 5 Harvey J Jr, Dulka J J, Anderson J J. Properties of sulfometuron methyl affecting its environmental fate: aqueous hydrolysis and photolysis, mobility and adsorption on soils, and bioaccumulation potential. J Agric. Food Chem., 1985, **33**: 590
- 6 Anderson J J, Priester T M, Shalaby L M. Metabolism of metsulfuron methyl in wheat and barley. J. Agric. Food Chem., 1989, **37**: 1429
- 7 孔令仁. 环境化学实验. 南京: 南京大学出版社, 1989. 142
- 8 Weiss B, Dürr H, Hass H J. Photochemistry of sulfonamides and sulfonylureas: a contribution to the problem of light-induced dermatoses. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, **19**(8): 618
- 9 Zafriou O C, Joussot-Dubien J et al. Photochemistry of natural waters. E. S. T., 1984, **18**: 358A
- 10 Choudhry G G, Roof A A M, Hutzinger O. Mechanisms in sensitized photochemistry of environmental chemicals. Toxicol. Environ. Chem., 1979, **2**: 259
- 11 Choudhry G G, Webster G R B. Protocol Guidelines for the investigations of photochemical fate of pesticides in water, air and soils. Residue Rev., 1985, **96**: 79