

# 乙草胺和丁草胺在土壤中的移动性

郑和辉, 叶常明\* (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:** 利用土壤薄层层析法研究乙草胺和丁草胺在土壤中的移动性. 以灌溉河水为展开剂, 得到乙草胺和丁草胺在北京海淀壤土中的相对移动值  $R_f$  的平均值分别为 0.121 和 0.031, 在河北白洋淀砂壤土中的相对移动值  $R_f$  的平均值分别为 0.147 和 0.032. 采用不同的土壤试验, 乙草胺的移动性存在一定的差异. 说明乙草胺在土壤中的移动性与土壤的性质有关, 特别是土壤有机质含量, 土壤吸附性能越强, 越不易移动. 乙草胺属于移动性弱的农药品种, 移动等级为 II 级, 丁草胺属于移动性很弱的农药品种, 移动等级为 I 级. 乙草胺和丁草胺虽然同属于酰胺类除草剂, 但是, 由于它们的水溶解度的差异, 它们在土壤中的移动性有较大的差别. 以  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠水溶液 (DBBS) 和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 为展开剂, 乙草胺在北京海淀壤土中的  $R_f$  的平均值分别为 0.159 和 0.098. 阴离子表面活性剂能够促进农药在土壤中的迁移, 阳离子表面活性剂能够促进农药在土壤中的吸附, 从而阻止农药在土壤中的迁移.

**关键词:** 乙草胺; 丁草胺; 土壤薄层层析法; 迁移行为; 除草剂; 表面活性剂

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)05-05-0117

## The Transferability of Acetochlor and Butachlor in Soil

Zheng, Hehui, Ye, Changming (Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China.)

**Abstract:** The transferability of acetochlor and butachlor in soil was studied by soil thin layer chromatography. Acetochlor and butachlor were dropped on the glass plate and spreaded soil on the glass plate was collected per 2cm, then acetochlor and butachlor were analyzed quantitatively by HPLC. When river water was as the spread solution,  $R_f$  (relative flow) of acetochlor and butachlor in the Haidian loam were 0.116 and 0.031 respectively,  $R_f$  of acetochlor and butachlor in the Baiyangdian sandy loam were 0.147 and 0.032 respectively. When  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  dodecylbenzene sulfonic acid sodium salt solution was as the spread solution,  $R_f$  of acetochlor and butachlor in the Haidian loam were 0.159 and 0.034 respectively. Acetochlor's transferability was weak and the gradation of its transferability was II grade, while butachlor's was more weak and the gradation was I grade. Anionic surfactant solution can promote pesticides to transfer. Cationic surfactant solution can impede pesticides to transfer.

**Key words:** transferability; herbicides; surfactant; soil thin-layer chromatography

研究农药在不同土壤中的迁移行为, 可用来预测其对地下水的影响, 并对其施用范围和强度做出必要的规定<sup>[1~3]</sup>. 土壤薄层层析法是以自然土壤为吸附剂涂布于层析板上, 点样后, 以水为展开剂. 展开后, 采用适当的分析方法测量土壤薄板每段的农药含量, 以相对移动值  $R_f$  值作为衡量农药在土壤中移动性能的指标<sup>[4]</sup>.

在土壤-水的体系中, 表面活性剂-农药的相互作用是一个很复杂的过程. 表面活性剂本身的吸附也需要考虑. 一些学者已经研究了表

面活性剂对低溶解度的污染物的增溶作用和在土壤中的吸附和移动的影响<sup>[5~7]</sup>. 表面活性剂通过提高憎水化合物的溶解度显著地降低了憎水化合物在土壤中的吸附. 另一方面, 表面活性剂被吸附到土壤上, 例如土壤经表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺 (hexadecyltrimethylam-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29837170)

作者简介: 郑和辉 (1973 ~), 在读博士, 主要研究方向为农药残留在多介质环境中的迁移转化.

收稿日期: 2000-10-10

\* 联系人

monium bromide, HDTMA) 修饰后,显示出增强的对污染物的吸附能力<sup>[8~9]</sup>.因此表面活性剂对农药移动性的影响需要更全面地考虑.

乙草胺和丁草胺是我国使用最多的 3 种除草剂中的 2 种<sup>[10]</sup>,据最近报道,乙草胺在我国的年使用量已超过  $10^4\text{t}$  (活性成分)<sup>[11]</sup>.自从 1994 年,美国环保局(USEPA)批准乙草胺有条件注册使用以来,乙草胺在美国的使用量也迅速增加,到 1996 年,乙草胺的使用量已达  $1.35 \times 10^4\text{t}$ <sup>[12]</sup>.乙草胺被美国环保局定为 B2 类致癌物<sup>[13]</sup>.丁草胺是我国在水稻田使用最多的一种除草剂,年使用量超过  $5 \times 10^3\text{t}$ <sup>[10]</sup>.有关乙草胺和丁草胺在土壤中迁移行为的研究有助于理解其与土壤的相互作用及环境效应.

1 仪器和试剂

乙草胺标准品(99.5%,美国孟山都公司), 丁草胺标准品(99.8%,美国孟山都公司).配制  
成乙草胺( $1760\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和丁草胺( $2250\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的甲醇标准溶液

展开剂为北京海淀农业区灌溉水(取自流入北京颐和园昆明湖的京密引水渠).电导率  $223\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;pH 7.28;总固溶物  $222\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;硬度  $1.47\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $147\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$ ).用此灌溉水配制的  $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的十二烷基苯磺酸钠(DDBS)和 HTDMA 水溶液.

河北白洋淀土壤样品和北京海淀土壤样品的 pH、有机质含量、颗粒分析及阳离子交换容量的测定结果如表 1.

玻璃板,  $10\text{cm} \times 20\text{cm}$ ;展开缸,  $20\text{cm} \times 30\text{cm} \times 30\text{cm}$ ;超声波振荡器;离心机;DDS-11A 型电导率仪,上海雷磁仪器厂, pH S-2 型酸度计.

LC-3A 岛津液相色谱,带 SPD-1 检测器. 色谱柱:不锈钢柱( $25\text{cm} \times 4.6\text{mm I.D.}$ )填充

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 The physical and chemical characteristics of the soil

| 土壤样品   | pH  | 有机质含量<br>/ % | 阳离子交换容量<br>/ $\text{mmol} \cdot (100\text{g})^{-1}$ | 土壤粒径分布/ %         |                     |                  |
|--------|-----|--------------|-----------------------------------------------------|-------------------|---------------------|------------------|
|        |     |              |                                                     | > $20\mu\text{m}$ | 2 ~ $20\mu\text{m}$ | < $2\mu\text{m}$ |
| 海淀壤土   | 8.4 | 1.5          | 84.0                                                | 59                | 38                  | 3                |
| 白洋淀砂壤土 | 7.7 | 0.8          | 215.4                                               | 73                | 22                  | 5                |

DuPont ODS 化学固定相,检测波长:215nm.流动相:甲醇/水 = 80/20 (V/V),流速  $1.0\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

2 实验方法

2.1 土壤薄层板的制备

将供试土壤风干并过 60 目( $0.30\text{mm}$ )筛,装入广口瓶中室温下避光保存,备用.把预制薄层玻璃板置于 2 块玻璃板之间,将 2 边的玻璃板垫高约  $0.5\text{mm}$ ,称  $13.5\text{g}$  土壤加  $11\text{ml}$  的蒸馏水调成稀泥浆,全部倒在中间的玻璃板上( $10\text{cm} \times 20\text{cm}$ ),用玻棒涂布均匀,土壤涂布后的厚度约为  $0.5\text{mm}$ ,薄板在室温下放置 24h 风干.

2.2 点样与展开

用  $100\mu\text{l}$  微量进样器吸  $50\mu\text{l}$  的乙草胺或丁

草胺的甲醇标准溶液,样品点在玻璃板下端  $2.0\text{cm}$  处,用  $\text{N}_2$  缓缓吹滴加样品处,使甲醇挥发干净.每个玻璃板各滴乙草胺和丁草胺的样品点一个,样品点距边缘约  $3.5\text{cm}$ ,乙草胺和丁草胺的样品点之间的距离约  $3.0\text{cm}$ .

将点样后的土壤薄板置于展开缸内,薄板倾斜度约为  $30^\circ$ ,板端淹水  $0.5\text{cm}$  以下,在室温( $20^\circ\text{C}$ )下展开.当展开剂到达前沿,取出薄板,在室温下放至刚好干燥(约 2h),测量展开剂前沿距离,放入冰箱保存,防止农药挥发,分析时取出,按  $1 \sim 3\text{cm}$ ,  $3 \sim 5\text{cm}$ ,  $5 \sim 7\text{cm}$ ,  $7 \sim 9\text{cm}$ ,  $9 \sim 11\text{cm}$  分段割取土壤,供分析测试.

2.3 提取和测定

将分段割取的土壤每段分别移入  $100\text{ml}$  的离心管中,加入  $10\text{ml}$  丙酮水(80%)溶液,在超声波振荡器上超声  $10\text{min}$ ,离心分离,将上清液

移出,重复提取1次,合并2次所得清液.将所得提取液转移到100 ml的分液漏斗中,加入14 ml的水溶液和1g的氯化钠摇匀,用30 ml的石油醚分3次萃取,无水硫酸钠脱水,合并萃取液,在水浴上减压蒸馏至近干,吹氮气至干,用甲醇定容至1 ml,供HPLC检测.

3 结果与讨论

3.1 数据处理

农药在土壤薄板上迁移的  $R_f$  值是农药在薄板上的平均移动距离  $Z_p$ (cm)与溶剂前沿  $Z_w$ (cm)的比值,即:

$$Z_p = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i M_i} \tag{1}$$

$$R_f = \frac{Z_p}{Z_w} = \frac{\sum_i Z_i M_i}{Z_w \sum_i M_i} \tag{2}$$

式中, $i$ :土壤薄板分割段数; $Z_i$ :第*i*段到原点的平均距离(cm); $M_i$ :第*i*段农药的含量( $\mu\text{g}$ ).

3.2 乙草胺和丁草胺在不同土壤中的移动性

评价农药的移动性,可根据土壤薄层层析法所得到的  $R_f$  值的大小,将农药分成5个等级<sup>[1]</sup>(表2),本研究选取2个不同地点的土壤,河北白洋淀砂壤土和北京海淀壤土,进行了移动性试验,每个土壤作2个重复试验,每个薄层板,同时点样乙草胺和丁草胺,测定结果如表3和表4.试验结果表明,乙草胺在北京海淀土壤的  $R_f$  的平均值0.121,河北白洋淀土壤的  $R_f$  的平均值0.147.乙草胺属于移动性弱的农药品种,移动等级为II级.采用不同的土壤试验,乙草胺的移动性存在一定的差异(图1).说明乙草胺在土壤中的移动性与土壤的性质有关,特别是土壤吸附性能,土壤吸附性能越强,越不易移动.乙草胺的土壤吸附性能主要与土壤有机质含量有关,因此,在评价其在土壤中的移动性及其可能对地下水污染的影响时,需要考虑乙草胺施药地区的土壤性质,特别是其中土壤有机质含量.

3.3 乙草胺和丁草胺移动性的比较

丁草胺在北京海淀土壤的  $R_f$  的平均值

表2 农药移动性能分类

Table 2 The classification of the pesticide transferability

| 移动性 | $R_f$ 值范围   | 移动等级 |
|-----|-------------|------|
| 很弱  | 0.00 ~ 0.09 | I    |
| 弱   | 0.10 ~ 0.34 | II   |
| 中等  | 0.35 ~ 0.64 | III  |
| 强   | 0.65 ~ 0.89 | IV   |
| 很强  | 0.90 ~ 1.00 | V    |

表3 河水为展开剂时海淀壤土薄板展开结果

Table 3 The result of thin layer board with the Haidian loam and river water as the spread solution

| 分段<br>位置/cm | 至原点平<br>均距离/cm | 1号                              |                                 | 2号               |                  |
|-------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|
|             |                | 乙 <sup>1)</sup> / $\mu\text{g}$ | 丁 <sup>2)</sup> / $\mu\text{g}$ | 乙/ $\mu\text{g}$ | 丁/ $\mu\text{g}$ |
| 1~3         | 0.5            | 25.7                            | 80.8                            | 25.2             | 81.5             |
| 3~5         | 2              | 23.5                            | ND <sup>3)</sup>                | 22.6             | ND               |
| 5~7         | 4              | 9.6                             | ND                              | 9.6              | ND               |
| 7~9         | 6              | 3.6                             | ND                              | 3.6              | ND               |
| 9~11        | 8              | ND                              | ND                              | ND               | ND               |
| 11~13       | 10             | ND                              | ND                              | ND               | ND               |
| $Z_w$ /cm   |                | 18                              |                                 | 18               |                  |
| $R_f$       |                | 0.121                           | 0.031                           | 0.121            | 0.031            |

1)乙草胺 2)丁草胺 3)未检出,9cm以下都未检出乙草胺和丁草胺.

表4 河水为展开剂时白洋淀砂壤土薄板展开结果

Table 4 The result of thin layer board with the Baiyangdian sandy loam and river water as the spread solution

| 分段<br>位置/cm | 至原点平<br>均距离/cm | 1号               |                  | 2号               |                  |
|-------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|             |                | 乙/ $\mu\text{g}$ | 丁/ $\mu\text{g}$ | 乙/ $\mu\text{g}$ | 丁/ $\mu\text{g}$ |
| 1~3         | 0.5            | 23.3             | 76.1             | 19.5             | 74.7             |
| 3~5         | 2              | 18.1             | 3.7              | 18.1             | 3.7              |
| 5~7         | 4              | 9.8              | ND               | 12.1             | ND               |
| 7~9         | 6              | 7.9              | ND               | 7.9              | ND               |
| 9~11        | 8              | 2.8              | ND               | 2.8              | ND               |
| 11~13       | 10             | ND               | ND               | ND               | ND               |
| $Z_w$ /cm   |                | 20cm             |                  | 20cm             |                  |
| $R_f$       |                | 0.142            | 0.032            | 0.151            | 0.032            |

0.031,河北白洋淀土壤的  $R_f$  的平均值0.032,根据表2分级标准,丁草胺属于移动性很弱的农药品种,移动等级为I级.虽然乙草胺和丁草胺同属于酰胺类除草剂,但是,由于它们的水溶解度的差异,它们在土壤中的移动性有较大的差别(表5).试验结果表明,从农药的理化性质

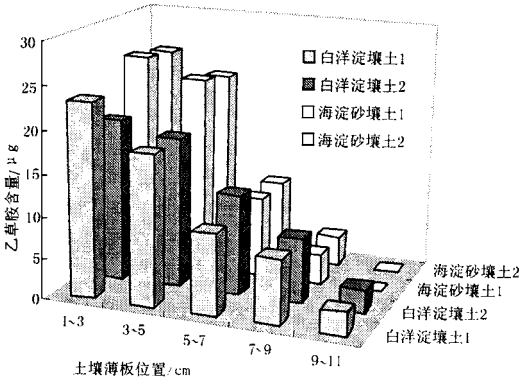


图 1 乙草胺在不同土壤中的移动性比较  
Fig.1 The comparison of acetochlor's transferability in different soils

比较,表现为农药的水溶解度越大,它在土壤中的移动性越强,这是因为农药的水溶性与该农药的土壤吸附性能密切相关,农药的水溶性越大,其农药吸附系数越小,农药越易在土壤中移动.

表 5 乙草胺和丁草胺在土壤中移动性的比较

| Table 5 The comparison of transferability between acetochlor and butachlor in soil |                                           |               |                 |      |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------|-----------------|------|
| 除草剂                                                                                | 水溶解度<br>/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 海淀壤土<br>$R_f$ | 白洋淀砂壤土<br>$R_f$ | 移动等级 |
| 乙草胺                                                                                | 223                                       | 0.121         | 0.147           | II   |
| 丁草胺                                                                                | 20                                        | 0.031         | 0.032           | I    |

虽然乙草胺属于移动性弱的农药,但是,若以乙草胺展开前沿的移动距离与溶剂前沿的比值来求  $R_f'$ ,乙草胺在海淀土壤的  $R_f'$  为 0.375,在白洋淀土壤的  $R_f'$  为 0.444.因此,在大面积施用乙草胺的地区,特别是若该地区的土壤为有机质含量低,容易渗漏的砂性土壤,要避免在施药后立即灌溉,否则易造成对地下水的污染.曾有学者<sup>[14]</sup>提出乙草胺可以作为水稻田除草剂使用,可能只考虑了乙草胺的除草效果和选择性,没有考虑乙草胺可能对地下水的污染.由于乙草胺有一定的移动性,笔者认为乙草胺应禁止在水田使用.

3.4 表面活性剂的洗脱作用

以阴离子表面活性剂 DDBS 和阳离子表面活性剂 HTDMA 水溶液为展开剂,海淀土壤为

吸附剂,测定的乙草胺薄层展开结果如表 6.以阴离子表面活性剂 DDBS 为展开剂的 2 个重复的  $R_f$  平均值为 0.159,以阳离子表面活性剂 HTDMA 为展开剂的 2 个重复的  $R_f$  平均值为 0.098,与以灌溉河水为展开剂的  $R_f$  平均值 0.121 有较大的差别(图 2).

表 6  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  DDBS 或 HDTMA 水溶液为展开剂时  
海淀壤土薄板展开结果/ $\mu\text{g}$

Table 6 The result of thin layer board with the Haidian loam and  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  DDBS and HDTMA as the spread solution

| 分段<br>位置/cm     | 至原点平<br>均距离/cm | DDBS  |       | HDTMA |       |
|-----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                 |                | 1 号   | 2 号   | 1 号   | 2 号   |
| 1 ~ 3           | 0.5            | 19.5  | 17.2  | 42.7  | 40.7  |
| 3 ~ 5           | 2              | 20.9  | 20.9  | 10.1  | 10.0  |
| 5 ~ 7           | 4              | 15.7  | 16.3  | 10.6  | 10.0  |
| 7 ~ 9           | 6              | 7.6   | 8.8   | 3.5   | 3.4   |
| 9 ~ 11          | 8              | ND    | ND    | ND    | ND    |
| 11 ~ 13         | 10             | ND    | ND    | ND    | ND    |
| $Z_w/\text{cm}$ |                | 18.0  | 18.5  | 18.0  | 18.0  |
| $R_f$           |                | 0.157 | 0.161 | 0.098 | 0.098 |

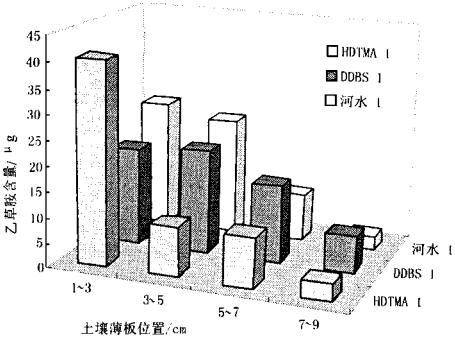


图 2 乙草胺在海淀壤土中以河水和表面活性剂溶液为展开剂的迁移性比较

Fig.2 The comparison of acetochlor's transferability in Haidian loam between river water and surfactant solution as the spread solution

可以看出,阴离子表面活性剂对除草剂在土壤中的吸附有一定的洗脱作用,有利于农药的迁移.主要是由于阴离子表面活性剂的存在,对农药有增溶作用,降低了农药在土壤中的吸附性,从而有利于农药的迁移.阳离子表面活性剂不仅没有洗脱作用,反而对农药的迁移有阻止作用,这是由于该表面活性剂带正电,很容易与土壤中的阳离子交换,被吸附在土壤上,被吸附的

阳离子表面活性剂反过来吸附农药分子,从而阻止农药的迁移。

#### 4 讨论

农药对地下水的污染,除了受自身移动性影响外,还与农药的施用量、土壤性质、土壤气候条件以及它在环境中的降解速度等因子有关。乙草胺在旱田的亩施用量在 30~125 g 有效成分<sup>[15]</sup>,在土壤中的半衰期约 3~6 天,消失 90% 的时间约 14~28 天<sup>[16]</sup>。乙草胺属于移动性较弱的农药,综合分析乙草胺污染地下水的各种因子,乙草胺在旱田实际使用不易造成对地下水的污染。但在有机质含量低,容易渗漏的砂性土壤地区,要避免在施药后立即灌溉。丁草胺在水稻田的亩施用量有效成分在 60~300 g<sup>[17]</sup>,施用的农药主要在稻田水面和附着在植物上,丁草胺是移动性很弱的农药,进入到土壤中的农药主要被吸附在土壤表面,一般不易造成对地下水的污染。但优势流的影响应予注意。

污水灌溉在我国北方缺水地区十分常见,在应用时,需注意生活污水中的阴离子表面活性剂能够促进农药的迁移,有可能造成对地下水的污染。

在农药工厂中或在农药转运过程中农药溢出造成的污染,可以在土壤中注入阳离子表面活性剂,对土壤进行处理,形成一个吸附带,从而阻止农药进一步向地下水中迁移,污染地下水。再结合刺激生物降解或化学降解手段,可以永久性地消除目标污染物。当然阳离子表面活性剂自身迁移也可能造成污染。Sheng 等<sup>[9]</sup>研究了在 HDTMA 修饰的土壤中的 HDTMA 吸附解吸附, HDTMA 很容易取代土壤中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,显示 HDTMA 修饰的土壤有较高的稳定性。

为了保障试验的成功,有几点需注意:①要求薄层板的土壤涂层尽可能均匀一致;②展开剂浸没板端在 0.5 cm 以下,防止土壤脱落和农

药溶解进入展开剂;③尽可能减少农药的挥发损失,因为农药展开后暴露在空气中的比表面积大,每段的农药损失有很大的差别,造成  $R_f$  值的改变。

#### 参考文献:

- 1 Sharom M S, G R Stephenson. Behavior and Fate of Metribuzin. *Weed Sci.*, 1976, **24**: 153~160.
- 2 Helling C S, B C Turner. Pesticide Mobility: Determination by Soil Thin-Layer Chromatography. *Science*, 1968, **162**: 562~563.
- 3 单正军,朱忠林,蔡道基.吡虫啉的环境行为研究. *农药科学与管理*, 1998, **19** (4): 11~15.
- 4 莫汉宏. *农药环境行为论文集*. 北京:中国科学技术出版社, 1994. 231~240.
- 5 Amonette J, G A O' Connor. Nonionic Surfactant Effects on Adsorption and Degradation of 2,4-D. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1980, **44**: 540~544.
- 6 Kile D E, C T Chiou, R S Helburn. Effect of Some Petroleum Sulfonate Surfactant on the Apparent Water Solubility of Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**: 205~208.
- 7 Haigh S D. A Review of the Interaction of Surfactants with Organic Contaminants in Soil. *Sci. Tot. Environ.*, 1996, **185**: 161~170.
- 8 Lee J F, J R Crum, S A Boyd. Enhanced Retention of Organic Contaminants by Soils Exchanged with Organic Cations. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23**: 1365~1372.
- 9 Sheng G, X wang, S Wu, S A Boyd. Organic Chemicals in the Environment: Enhanced Sorption of Organic Contaminants by Smectitic Soils Modified with a Cationic Surfactant. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 806~814.
- 10 胡笑行.我国农药工业的现状与发展方向. *农药*, 1998, **37** (6): 7~10.
- 11 王律先.我国农药工业概况及发展趋势. *农药*, 1999, **38** (10): 1~8.
- 12 U.S. Department of Agriculture. Agricultural chemical usage-1996 field crops summary. USDA, National Agricultural Statistics Service, Washington, DC. 1996.
- 13 U.S. Environmental Protection Agency. Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Questions and Answers. Conditional Registration of Acetochlor; U.S. EPA, Washington, D C. 1994, 18.
- 14 龚光明.乙草胺防除水稻移栽田杂草. *农药*, 1994, **33** (1): 42~43.
- 15 实用精细化学品手册编写组编. *实用精细化学品手册* (有机卷上). 北京:化学工业出版社, 1996. 617~617.
- 16 于建垒等.乙草胺在大豆和土壤中的残留研究. *农药*, 1998, **37** (1): 28~30.
- 17 农业部农药检定所. *新编农药品种手册*. 北京:农业出版社, 1989. 468~471.