

甲磺隆除草剂的测定方法及其吸附行为研究

朱优峰¹, 谢正苗^{1,2}, 徐建明¹

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029; 2. 杭州电子科技大学环境科学与工程系, 杭州 310018)

摘要:采用批量平衡法系统研究了甲磺隆除草剂在几种土壤(熟化红壤、砖红壤性红壤、红筋泥、砖红壤)和矿物(高岭石、针铁矿、和 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 单离子饱和蒙脱石)上的吸附行为,建立了硼酸-硼砂缓冲液体系的毛细管电泳测定甲磺隆的分析方法。甲磺隆在本实验条件下能够与土壤中的杂质达到基线分离,迁移时间为 4.6 min。对比实验表明,毛细管电泳法测定甲磺隆与高效液相色谱法具有一致性,然而,毛细管电泳法能显著节省测试时间和成本,在本类吸附实验研究中具有很好的应用价值。吸附实验数据分析表明甲磺隆的吸附行为都可以用 Freundlich 模型描述,矿物和土壤的 K_f 值分别在 0.82 ~ 199.69 和 1.97 ~ 10.48 范围。在几种影响甲磺隆吸附的因素中,pH 的影响作用最为显著,说明静电作用可能是甲磺隆在土壤及矿物上吸附的主要机理。

关键词:甲磺隆除草剂;毛细管电泳;土壤;矿物;吸附

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)05-1137-05

Study on the Determination of Metsulfuron-Methyl and Its Adsorption Behavior on Typical Soils and Minerals

ZHU You-feng¹, XIE Zheng-miao^{1,2}, XU Jian-ming¹

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Adsorption behavior of metsulfuron-methyl on soils and minerals was investigated using batch experiment. The concentration of metsulfuron-methyl in supernatant was analyzed by capillary electrophoresis (CE) method. Metsulfuron-methyl, whose peak centered at 4.6 min in capillary electrophoresis chromatogram, was well separated from impurities in soil slurry. CE was shown to be fast with low operating cost in the routine determination of the herbicide, which was further confirmed by high performance liquid chromatograph (HPLC). Sorption isotherms were fitted to the Freundlich equation, where the parameter K_f was in the range of 0.82 ~ 199.69 for minerals and 1.97 ~ 10.48 for soils, respectively. Among the various factors influencing the sorption behavior of metsulfuron-methyl, soil pH appeared to be the most important one. The electrostatic interaction mechanism was applied in the explanation of the sorption behavior of metsulfuron-methyl.

Key words: metsulfuron-methyl; capillary electrophoresis; soils; minerals; adsorption

甲磺隆除草剂(metsulfuron-methyl)属磺酰脲类农药,具有用量少、选择性强等特点,在我国南方酸性土壤中大量使用。但是在施用过程中发现,低浓度的甲磺隆对下茬的水稻、玉米、蔬菜等作物仍有危害,有的地区相当严重,因此,了解其在土壤中的环境行为,对合理用药,防止作物受害和保护环境是非常必要的^[1]。土壤活性组分对农药的吸附作用是影响农药环境中归宿的重要因素^[2]。甲磺隆 $\text{p}K_a$ 为 3.3,在通常的土壤 pH 范围内主要以阴离子形式存在,在土壤中的迁移性随 pH 增大或有机质降低而增大^[3, 4]。一般而言,土壤和矿物对酰脲类除草剂的吸附较弱^[5~8],但啞嘧磺隆可强烈吸附在层状硅酸盐矿物上^[9]。这不仅与除草剂的分子结构,还与土壤和矿物的种类及其理化性质密切相关^[10, 11]。

本研究选用中国东南地区的熟化红壤、砖红壤性红壤、红筋泥和砖红壤 4 种土壤,以及高岭石、自

制的针铁矿及 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 单离子饱和蒙脱石作为对象,通过土壤和土壤矿质胶体对甲磺隆的吸附试验,以评估甲磺隆在土壤中残留和对地下水的污染。为了能在吸附实验中快速、经济地分析测定甲磺隆,还对毛细管电泳法测定甲磺隆进行了分析,并与高效液相色谱法作了对比。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

1.1.1 样品准备

甲磺隆色谱标准样(美国 Chemical Service 公司,纯度为 98%)溶于乙腈中,配成浓度为 2.0、4.0、6.0、

收稿日期:2006-07-08;修订日期:2006-09-06

基金项目:国家自然科学基金杰出青年基金项目(40425007);国家自然科学基金项目(40371062)

作者简介:朱优峰(1973 ~),女,博士,讲师,主要研究方向为有机污染物的环境行为,E-mail: zhuyoufeng73@zju.edu.cn

8.0、10.0 mg/L的乙腈溶液,作为外标.另准确称甲磺隆(江苏省激素研究所,纯度>92%)约10 mg溶于去离子水,以0.1 mol/L NaOH调节pH至6.0,并稀释至0.5、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0 mg/L的水溶液(c_0).缓冲液、去离子水、0.1 mol/L HCl、0.1 mol/L NaOH以及甲磺隆水溶液过0.22 μm 硝酸醋酸混合纤维素酯微孔滤膜.甲磺隆乙腈溶液过0.3 μm 有机溶媒系针头式微孔过滤器.本实验中乙腈、甲醇和冰醋酸均为色谱纯试剂.

1.1.2 毛细管电泳

Beckman P/ACE System 5000, UV 检测器, System Gold 工作软件,检测波长214 nm、电压20 kV、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、毛细管柱50 cm $\times$ 75 μm .每天测试前依次用0.1 mol/L HCl、0.1 mol/L NaOH、去离子水和缓冲液冲洗毛细管柱.测试完成后用0.1 mol/L NaOH 冲洗

毛细管柱10 min,去离子水冲洗5 min.若仪器长期不用时,最后用氮气充满毛细管柱.

1.1.3 高效液相色谱

Waters 系统(Waters 680 泵,Waters 486 多波长紫外检测器)和杭州英谱色谱工作站.25 cm $\times$ 4.6 mm Discovery C₁₈ 柱;洗脱溶剂A为100%乙腈,B为0.1%的醋酸溶液,A:B=40:60;流速为1 mL/min;检测波长为254 nm;进样量20 μL .

1.2 土样的采集和性质测定

土壤的主要理化性质见表1.土壤pH(玻璃复合电极,土水比为1:2.5)、有机质含量(重铬酸钾容量法-外加热法)、阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)(1 mol/L中性NH₄OAC法)、铁铝氧化物总量(质量法)^[12]和粘粒含量(吸管法)^[13].

1.3 在土壤中的吸附

表 1 供试土样的主要理化性质

Table 1 Selected physico-chemical properties of investigated soils

土壤	采样地点	母质	利用状况	CEC /cmol•kg ⁻¹	OC /g•kg ⁻¹	pH (1:2.5 H ₂ O)	Fe ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%
熟化红壤	江西鹰潭	第四纪红土	荒地	9.80	16.47	5.50	4.15	12.22
砖红壤性红壤	广东广州	花岗岩	山地	13.21	21.81	4.49	16.41	29.18
红筋泥	江西鹰潭	第四纪红土	耕地	10.76	7.37	5.36	5.68	15.02
砖红壤	广东徐闻	玄武岩	荒地	14.75	16.65	6.46	17.42	31.27

称2.00 g 风干土样(<1.0 mm),加20 mL 甲磺隆溶液 c_0 (土水比为1:10),2个平行.离心管置于往复振荡器上(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 振荡24 h,在恒温条件下离心,上清液过0.22 μm 微孔滤膜,用CE测定甲磺隆含量.

1.4 矿物制备及性质测定

高岭石:高岭石采自江苏阳山.
Ca²⁺、Al³⁺和Cu²⁺单离子饱和蒙脱石的制备^[14]:蒙脱石取自浙江临安,用沉降法得<2 μm 部分,50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,磨碎,过100目筛,然后分别用1 mol/L CaCl₂、AlCl₃、CuCl₂浸泡过夜,并淋洗数次.

针铁矿的制备^[15]:将50 g Fe(NO₃)₃•9H₂O溶于825 mL 去离子水中,在剧烈搅拌下,以5 mL/min速度向溶液中滴加2.5 mol/L NaOH溶液,至悬液pH达11.9,贮于塑料瓶中,在60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下老化48 h,离心,弃去上清液,用去离子水洗涤数次.

以上矿物用电渗析至阴极室溶液用酚酞检验不变色或微红色,可被1滴0.1 mol/L HCl所中和.50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,磨碎,过100目筛保存备用.对制备的针

铁矿进行了X-射线粉末衍射测试,结果表明样品纯度很高.实验对于以上样品采用乙二醇乙醚法测定比表面^[16]、离子吸附法测定CEC和AEC^[17],结果见表2.

表 2 供试矿物的理化性质

Table 2 Selected physico-chemical properties of investigated minerals

矿物	比表面积 /m ² •g ⁻¹	pH (0.01 mol•L ⁻¹)	CEC /cmol•kg ⁻¹	AEC /cmol•kg ⁻¹
Al ³⁺ -Mont	493	4.02	43.9	0.19
Cu ²⁺ -Mont	579	5.51	34.1	—
Ca ²⁺ -Mont	577	5.01	36.8	0.38
高岭石	128	5.23	7.8	0.52
针铁矿	48	6.86	0.90	—

1.5 甲磺隆在矿物上的吸附

精确称0.500 0 g 矿物于40 mL 离心管中,加入10 mL 甲磺隆水溶液 c_0 (矿物水比为1:20),用0.01 mol/L NaCl作为支持电解质来模拟土壤环境和消除非专性吸附.其余操作过程同1.4.

2 结果与讨论

2.1 甲磺隆的毛细管电泳测定

2.1.1 缓冲体系的选择

本研究首先参考已报道的 CE 测定磺酰胺类除草剂的方法,对以下 3 类缓冲体系开展了研究,结果如下:

(1)50 mmol 冰醋酸-50 mmol 醋酸铵缓冲体系 (pH = 5.0)^[18]:很易产生小气泡,甚至断路而无法进行分离.

(2)25 mmol Na₂HPO₄-NaH₂PO₄, 50 mmol SDS 缓冲液 (pH 6.15 ~ 6.60)^[19]:有较好的分离,见图 1 (a),但背景吸收较大,当电压 20 kV 时,背景电流大于 110 μA,易产生焦耳热.

(3)硼酸-硼砂缓冲液:称 0.30 g 硼酸钠和 0.40 g 硼酸,溶于 100 mL 去离子水, pH = 8.38. 有较好分离,见图 1(b),迁移时间为 4.6 min 左右,当电压 20 kV 时,电流为 19.8 μA,且比较稳定.

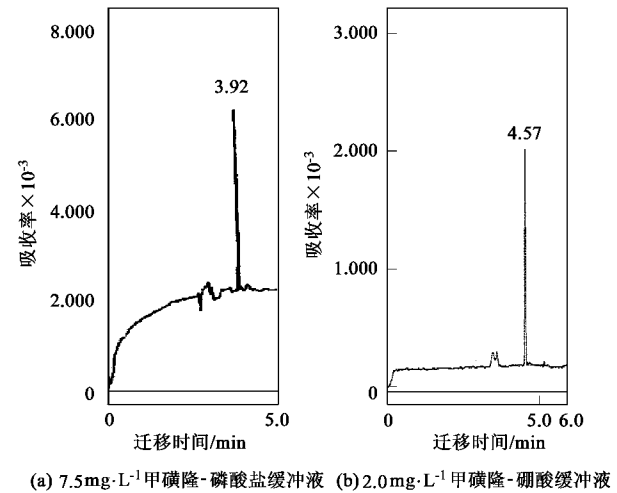


图1 甲磺隆标准溶液的 CE 谱图

Fig.1 Electropherogram of metsulfuron-methyl standard solution

2.1.2 毛细管电泳与高效液相色谱的比较

用 HPLC 测定甲磺隆的保留时间约为 9 min, HPLC 和 CE 分别测定甲磺隆 c_0 溶液的结果比较:

$c_i(\text{CE}) = 1.00c_i(\text{HPLC}) + 0.04$, $R^2 = 0.9992$ 两者测定结果非常一致,但 CE 无论测定的时间和测试成本上都优于 HPLC.

2.2 甲磺隆的吸附行为研究

2.2.1 甲磺隆在土壤中的吸附

甲磺隆能与土壤溶液中的杂质达到基线分离 (图 2).

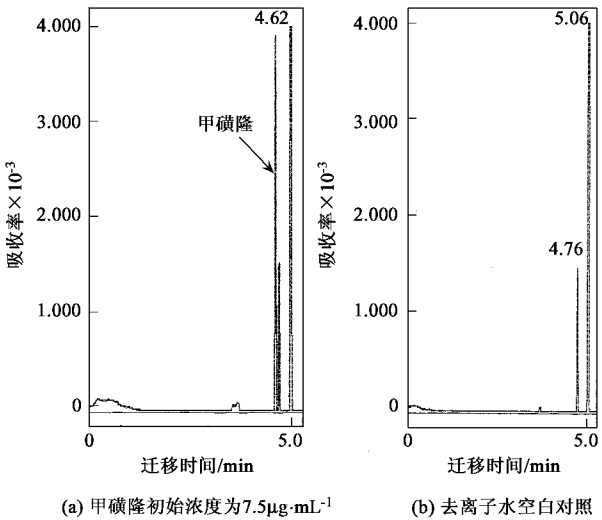


图2 红筋泥上层溶液的 CE 谱图

Fig.2 Electropherogram of suspension of Quaternary red earth

供试土壤对甲磺隆的吸附等温线可用 Freundlich 模型 ($c_s = K_f \times c_e^{1/n}$) 较好拟合 (图 3), K_f 值依次为: 砖红壤性红壤 (10.48) > 红筋泥 (3.34) > 熟化红壤 (2.66) > 砖红壤 (1.97). 体系 pH 能改变土壤颗粒表面的电荷性质、电荷密度以及农药的存在状态, 最终影响土壤对农药的吸附. 甲磺隆除草剂呈弱酸性, pK_a 为 3.3, 在通常的土壤 pH 范围内主要以阴离子形式存在, 土壤对其吸附随土壤 pH 升高而减少.

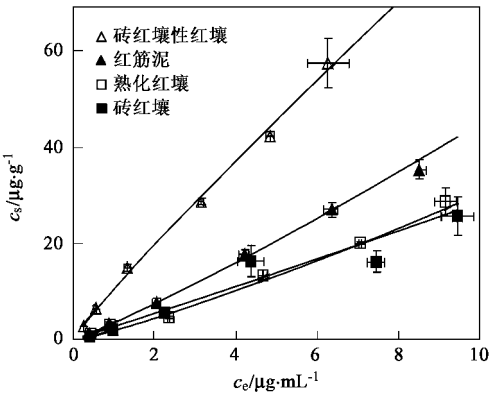


图3 甲磺隆除草剂在土壤上的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of metsulfuron-methyl on four soils

砖红壤的有机质含量虽大于红筋泥和熟化红壤, 但因其 pH 最高, 从而使得它对甲磺隆吸附量最小. 这说明 pH 的影响大于有机质. 对吸附系数与土壤其它理化性质进行相关分析发现, 砖红壤性红壤、红筋泥和熟化红壤的 CEC、铁铝总量与吸附系数呈

正相关. 土壤中铁、铝氧化物表面往往是两性的, 其表面电荷和粘土矿物边缘电荷的性质, 常常取决于体系 pH. 由于该 3 个土壤的 pH 较低, 土壤胶体表面带净正电荷, 与甲磺隆负离子以静电作用为主. 砖红壤的 pH 为 6.46, 因此尽管砖红壤的 CEC 和铁铝氧化物总量最高, 但由于土壤胶体表面带净正电荷少而对甲磺隆负离子吸附较弱. 对氟啶磺隆在土壤中的吸附的研究也得到了类似的结论: 吸附与 pH 呈负相关, 与粘粒和提取态铁铝含量呈正相关^[6,7].

2.2.2 矿物对甲磺隆的吸附

矿物对甲磺隆的吸附等温线可以用 Freundlich 方程较好拟合(图 4). K_f 值依次: Al^{3+} -蒙脱石(199.69) > Cu^{2+} -蒙脱石(18.13) > Ca^{2+} -蒙脱石(5.45) > 高岭石(0.82). 针铁矿由于 pH 高而出现负吸附现象. 蒙脱石比表面积较大、CEC 含量较高、且带有金属离子, 同时 pH 值较低, 都有利于对甲磺隆除草剂的吸附. 蒙脱石层间离子的种类对甲磺隆吸附也具有非常重要的作用. Al^{3+} -蒙脱石 pH 较低和 Al^{3+} 离子都有利于甲磺隆的吸附, 静电作用也可能是甲磺隆除草剂在单离子饱和蒙脱石上吸附的主要机制. 阳离子极化能力的大小可以用离子势来表示, 即阳离子价数与半径之比(Z/r). Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 的离子势分别为: 3/51、2/72、2/99(pm^{-1}). $\lg(K_f)$ 与 Z/r 的相关性达显著水平($R^2 = 0.978$, $p < 0.05$), 即蒙脱石表面二价或三价金属离子的离子势与等温吸附线斜率的对数呈线性相关.

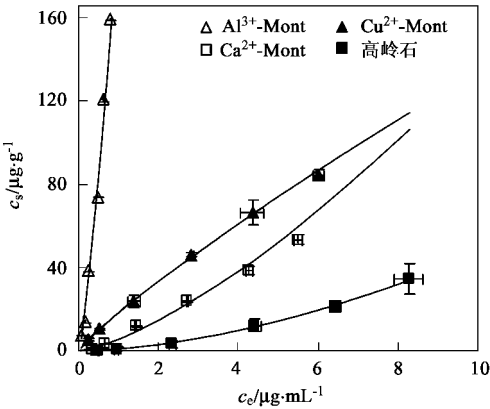


图 4 甲磺隆除草剂在矿物上的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of metsulfuron-methyl on kaolinite and three homoionic montmorillonites

土壤对除草剂的吸附比矿物少, 这可能是由于有机质覆盖在矿物表面上, 从而改变了矿物的物化性质^[6]. 有机质负电荷功能团与矿物表面 pH 依变

正电荷点相作用, 使表面更显负性, 不利于对负离子化合物的吸附^[14].

3 结论

(1) 通过比较 3 种缓冲液体系对 CE 测定甲磺隆除草剂的影响, 建立了硼酸-硼砂缓冲体系的分析方法. 在 20 kV 下, 电流为 19.8 μA , 甲磺隆的迁移时间为 4.6 min. 与 HPLC 相比, CE 法具有节省时间和成本等优点.

(2) pH 是影响土壤吸附甲磺隆的最重要因素, 静电作用可能是吸附的重要机理, 并发现吸附系数与土壤的 CEC、铁铝氧化物含量呈正比.

(3) 单离子饱和蒙脱石对甲磺隆的吸附能力大于高岭石. 蒙脱石层间金属离子的离子势与吸附系数的对数呈正比. 合成针铁矿因 pH 较高而出现负吸附现象.

致谢: 感谢叶庆富教授和陈清俊工程师在 HPLC 和 CE 分析中的热情帮助.

参考文献:

[1] 李德平. 磺酰脲除草剂在土壤中的物理化学行为[J]. 土壤, 1996, 3: 128 ~ 133.

[2] Li H, Sheng G Y, Teppen B J, *et al.* Sorption and Desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes [J]. Soil Sci Soc Am J, 2003, 67: 122 ~ 131.

[3] 郎印海, 蒋新, 赵其国, 等. 磺酰脲除草剂在土壤中的环境行为研究进展[J]. 应用生态学报, 2002, 13(9): 1187 ~ 1190.

[4] Sarmah A K, Kookana R S, Alston A M. Fate and behavior of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in the Australian soil environment: a review [J]. Aust J Agric Res, 1998, 49: 775 ~ 790.

[5] Pusino A, Pinna M V, Gessa C. Azimsulfuron sorption-desorption of on soil [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 3462 ~ 3466.

[6] Ukrainczyk L, Ajwa H A. Primisulfuron sorption on minerals and soils [J]. Soil Sci Soc Am J, 1996, 60: 460 ~ 467.

[7] Pusino A, Petretto S, Gessa C. Sorption of primisulfuron on soil, and inorganic and organic soil colloids [J]. European J Soil Sci, 2004, 55: 175 ~ 182.

[8] Pusino A, Braschi I, Gessa C. Adsorption and degradation of triasulfuron on homoionic montmorillonites [J]. Clays and Clay Minerals, 2000, 48(1): 19 ~ 25.

[9] Ukrainczyk L, Rashid N. Irreversible sorption of nicosulfuron on clay minerals [J]. J Agric Food Chem, 1995, 43(4): 855 ~ 857.

[10] Wu J G, Laird D A. Interactions of chlorpyrifos with colloidal material in aqueous system [J]. J Environ Qual, 2004, 33: 1765 ~ 1770.

[11] Berglöf T, Koskinen W C, Duffy M J, *et al.* Metsulfuron-methyl sorption-desorption in field-moist soils [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 3598 ~ 3603.

[12] 鲍士旦主编.《土壤农化分析》[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000. 223.

[13] 中国科学院南京土壤研究所.《土壤理化分析》[M]. 上海: 上海科技出版社, 1983. 481.

[14] Liu W P, Fang Z, Liu H J, *et al.* Adsorption of chloroacetanilide herbicides on soil and its components-Ⅲ. Influence of clay acidity, humic acid coating and herbicide structure on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays [J]. J Environ Sci China, 2002, **14** (2): 173 ~ 180.

[15] Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface [J]. J Phys Chem, 1967, **71**(3): 550 ~ 560.

[16] 何振立.《土壤化学研究法》[M]. 杭州: 浙江农业大学土化系, 1987. 74.

[17] Cavallaro N, McBride M B. Effect of Selective Dissolution on charge and surface properties of an acid soil clay [J]. Clays and Clay Minerals, 1984, **32**: 283 ~ 290.

[18] Nemoto S, Lehotay S J. Analysis of multiple herbicides in soybeans using pressurized liquid extraction and capillary electrophoresis [J]. J Agric Food Chem, 1998, **46**(6): 2190 ~ 2199.

[19] Penmetsa K V, Leidy R B, Shea D. Analysis of primisulfuron and triasulfuron in water and soil samples by micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. J Chromatogr, 1997, **766**: 225 ~ 231.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部决定自 2006 年 8 月 1 日起开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 自 2006 年 8 月 1 日起, 我刊所有来稿都将通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部
邮 编: 100085
电 话: 010-62941102, 010-62849343
传 真: 010-62849343
E-mail: hjkx@rcees.ac.cn
网 址: www.hjkx.ac.cn

《环境科学》编辑部