

毒草胺在环境中的降解特性研究

孔德洋, 吴文铸, 许静, 韩志华, 单正军, 石利利, 何健

环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042

摘要: 毒草胺是一种被广泛应用的农药, 其在环境中的降解特性备受关注。文章采用室内模拟试验方法, 研究了毒草胺的光解、水解及土壤降解特性。研究结果表明, 毒草胺在光强为 $2\ 370\text{ lx}$ 、紫外强度为 $13.5\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的人工光源氙灯条件下, 光解半衰期为 2.5 h , 较易光解。 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时在pH值为5.0、7.0和9.0的缓冲水溶液中, 降解半衰期分别为147.5、173.3和239.0 d; $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时半衰期分别为15.2、27.0和42.3 d, 结果显示温度对其降解速率影响较大, 温度增加, 水解速率明显加快, 水解半衰期降低约6~10倍。该药在江西红壤中降解半衰期为46.5 d, 在太湖水稻土、东北黑土中降解半衰期分别为6.4和7.9 d, 比较容易降解, 主要为微生物降解。结果表明毒草胺在水体中具有一定的稳定性, 尤其在避光条件下难以降解。但在土壤中, 比较容易微生物降解。

关键词: 毒草胺; 光解; 水解; 土壤降解

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 07-1325-04

毒草胺(Propachlor)化学名称为 α -氯代-N-异丙基乙酰替苯胺, 是一种选择性芽前除草剂, 可用于玉米、棉花、大豆、花生、蔬菜田中防除一年生禾本科杂草及某些阔叶杂草^[1], 由于其具有杀草谱宽, 使用方便, 对稻苗生长安全等优点, 应用广泛。

毒草胺作为一种被广泛应用的农用化学品, 其对环境的毒性影响及其在环境和农作物中的降解及残留情况在国外一直备受关注^[2-6], 而在国内, 对其毒理特性有所研究^[7], 但对其在环境中的降解特性研究却未见报导。毒草胺对地下水具有一定影响, 在很多本文为研究毒草胺的环境降解特性, 测定了毒草胺的水解、光解、土壤降解等特性, 对该药使用后对生态环境的安全性进行评价, 为毒草胺的安全合理使用提供相应的生态环境资料和科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试农药

毒草胺原药, 纯度为96.5%, 毒草胺标样, 纯度为98.2%, 均由江苏常隆化工有限公司提供。

1.1.2 供试土壤

选择江西红壤、东北黑土与太湖水稻土等3种有代表性的土壤作为试验土壤, 土壤经风干、研碎、过 0.85 mm 筛备用, 其基本理化性质见表1。

1.1.3 主要仪器设备

高效液相色谱仪, 配PDA检测器(Waters2695/2996, Waters, USA); 智能型人工气候箱(RXZ300B, 宁波江南仪器厂); 生化培养箱

表1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of soils tested

土壤类型	pH	w(有机质) ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	阳离子交换量 ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	质地
江西红壤	5.29	9.94	10.6	粘土
太湖水稻土	6.23	12.6	17.4	壤土
东北黑土	7.86	17.0	29.7	松沙土

(MIR-253, SANYO, JP); ES-316全自动高压蒸汽灭菌锅(TOMY, JP); 多功能光化学反应实验装置(MS-PRE, 环保部南京环境科学研究所研制); 恒温振荡器(E24, USA); 冷冻高速离心机(CR22-GII, Hitachi, JP); 旋转蒸发器(N-1001, EYELA, JP)。

1.1.4 试剂

纯净水、磷酸等(AR, 南京化学试剂厂); 甲醇, 色谱/光谱纯(Merck, USA)。

1.2 试验方法

1.2.1 光解试验

光降解试验在MS-PRE多功能光化学反应实验装置中进行。光源为人工光源氙灯, 反应温度为 $(25\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。配制质量浓度为 $7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的毒草胺水溶液于 10 mL 石英玻璃光解池系列中, 分别置于光照转盘上, 光照强度 $4\ 000\text{ lx}$, 紫外强度 $23.0\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。试验过程中定期取水样, 测定水样中毒草胺浓度的变化。整个光解试验期内光化学反应保持隔离其它光源, 以减少对试验结果的影响。

1.2.2 水解试验

分别用pH值为5.0、7.0与9.0的缓冲溶液(pH=5缓冲溶液: $500\text{ mL}\ 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯二甲酸氢钠溶液

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101307; 21102053)

作者简介: 孔德洋(1977年生), 男, 副研究员, 博士研究生, 研究方向为有机污染化学及生态风险评价。E-mail: kdy@nies.org

收稿日期: 2012-05-31

+226 mL 0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液, 再加蒸馏水定容至 1 000 mL。pH=7 缓冲溶液: 500 mL 0.1 mol·L⁻¹ 磷酸二氢钾溶液+291 mL 氢氧化钠溶液, 再加蒸馏水定容至 1 000 mL。pH=9 缓冲溶液: 由 500 mL $V(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 硼酸}) : V(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 氯化钾溶液}) = 1 : 1$ 合液和 208 mL 0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液配置, 再加蒸馏水定容至 1 000 mL), 配制两组一定质量浓度的毒草胺质量浓度试验药液系列, 分别置于 (25±1) °C 和 (50±1) °C 的恒温培养箱中, 定期从试剂瓶中取样, 测定水样中毒草胺的质量浓度。供水解试验用的容器与缓冲溶液均经高温高压灭菌, 并避光培养, 整个试验过程避免受光解及生物作用等影响。

1.2.3 土壤降解试验

分别称取 3 种供试土壤各 20.0 g 于 3 组 $\Phi=9 \text{ cm}$ 的培养皿中, 每组 10 个, 分别滴加一定量的烯效唑丙酮溶液, 于通风橱中待溶剂挥发尽后, 将土壤充分混匀, 然后分别转入 125 mL 三角烧瓶中, 调节土壤水分至饱和持水量的 60%, 用棉塞将瓶口塞紧, 置于 25 °C 培养箱中恒温避光培养, 定期取样, 测定土壤中烯效唑的含量。

1.2.4 样品提取及分析

水样: 取水样, 过 0.45 μm 水相滤膜后, 待液相色谱测定。

土壤样品: 将待测土壤加入到 150 mL 的三角瓶中, 加入 30 mL $V(\text{丙酮}) : V(\text{水}) = 1 : 1$ 的混合溶液, 置于恒温振荡器以 150 r·min⁻¹ 的速度振摇 30 min, 高速离心分离、过滤后, 土壤再用上述混合溶液提取一次, 合并提取液, 转移至 250 mL 分液漏斗中, 加入适量氯化钠, 先后用 30 mL 的二氯甲烷萃取 2 次, 合并二氯甲烷相, 蒸干, 用甲醇定容后, 待液相色谱测定。

仪器方法: 液相色谱测定条件: Waters 高效液相色谱仪(2695/2996); 色谱柱 XTerra® RP18 5 μm 4.6×250 mm 柱; 流动相, $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 50 : 50$; 流速 1.00 mL·min⁻¹; 进样量 20 μL ; 检测波长 221.0 nm; 柱温 30 °C; 保留时间约 11.3 min。

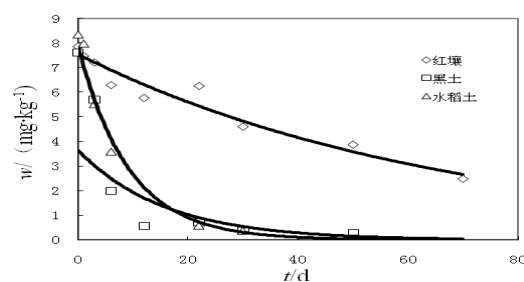
土壤中毒草胺添加质量分数为 0.5~5.0 mg·kg⁻¹ 时, 回收率测定值为 83.6%~89.7%, 相对标准偏差为 1.7%~4.3%。其在土壤中的最小检测质量分数为 0.05 mg·kg⁻¹, 水中最低检出质量浓度为 0.05 mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 毒草胺的土壤降解特性

土壤降解作用是农药在环境中消失最重要的途径之一, 它对农药的药效及对环境的影响都起有重要作用。试验在 25 °C 恒温条件下测定了毒草胺

的在江西红壤、太湖水稻土、东北黑土中的降解特性, 结果见图 1。



江西红壤: $\ln C = 2.000 - 0.014 9t$, $t_{1/2} = 46.5 \text{ d}$, $r = 0.987$;

东北黑土: $\ln C = 2.317 - 0.071 1t$, $t_{1/2} = 9.7 \text{ d}$, $r = 0.940$

太湖水稻土: $\ln C = 2.796 - 0.108 9t$, $t_{1/2} = 6.4 \text{ d}$, $r = 0.993$

图 1 毒草胺在土壤中的降解动态

Fig. 1 Degradation of Propachlor in soils tested

由图1可知, 毒草胺在江西红壤、东北黑土和太湖水稻土中的降解半衰期分别为46.5、11.0、6.4 d, 降解速率次序为: 太湖水稻土>东北黑土>江西红壤, 毒草胺在偏酸性、有机质含量较低的江西红壤中降解最慢, 在有机质含量较高的太湖水稻土与东北黑土中降解较快。避光条件下, 农药在土壤中的降解主要有两个方面的作用, 一是农药在土壤中的化学降解, 一是微生物降解。结合水解与土壤降解试验结果可知, 毒草胺在土壤中的降解以生物降解作用为主, 土壤的生物活性是影响其降解快慢的主要因素^[8-9]。David等^[10]的对毒草胺的微生物降解研究结果也均表明, 毒草胺可以在微生物的作用下, 氮与芳香环之间键容易断裂, 从而成为微生物的唯一碳源和能量。由此可见, 微生物降解是土壤中毒草胺消解的主要途径, 而土壤的微生物活性是影响毒草胺降解速率的主要因素。

2.2 毒草胺的水解特性

农药在水体中的降解是农药遭受非生物降解的一个主要方面, 了解农药对水体的污染规律与测定农药在水体中的水解能力, 是评价一种农药对生态环境安全性的一个重要指标。本文分别研究了毒草胺在25和50 °C及pH值分别为5.0、7.0、9.0等3种酸度条件下的水解特性, 试验结果见表2。

表 2 毒草胺水解特性

Table 2 Hydrolysis of Propachlor in three buffer solutions with different pH values

pH	温度/°C	$t_{1/2}/\text{d}$	k	r
5	25	147.5	0.004 7	0.954
	50	15.2	0.046 7	0.984
7	25	173.3	0.004 0	0.895
	50	27.0	0.025 7	0.994
9	25	239.0	0.002 9	0.924
	50	42.3	0.016 4	0.996

2.2.1 pH 对毒草胺水解作用的影响

结果表明, 25 °C 时 pH 在 5、7、9 条件下, 毒草胺的水解半衰期分别为 147.5, 173.3 和 239.0 d; 50 °C 时, 毒草胺在 pH 5、7、9 条件下的水解半衰期分别为 15.2, 27.0, 42.3 d。由此可见, pH 为 5~9 时, 毒草胺在水中较为稳定, pH 对其水解速率有一定的影响, 酸性条件下水解相对较快, 碱性条件下更为稳定。

2.2.2 温度对毒草胺水解速率的影响

从上述试验结果可以看出, 温度对毒草胺的水解速率有较大的影响, 温度增加, 水解速率明显加快, 水解半衰期降低约 6~10 倍(图 2)。

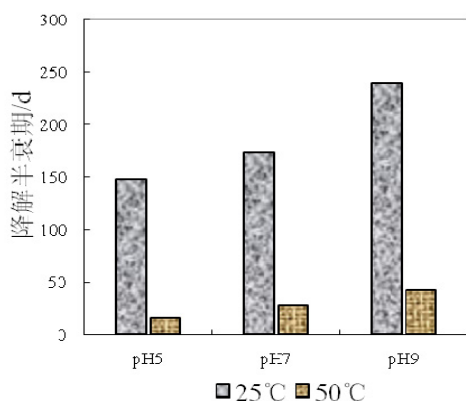


图 2 温度对毒草胺水解作用的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the hydrolysis of Propachlor

2.3 毒草胺的光解特性

光降解是农药在环境中消解的重要途径, 对农药在大气与水环境介质中的残留与归宿, 光解可能起到重大作用。在人工光源(氙灯, 光照强度 4 000 lx, 紫外强度 23.0 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)条件下, 在 MSE-PRE 多功能光化学反应装置中, 测定了毒草胺在水相中的光解性能, 结果如图 3 所示。由图可以看出, 毒草胺在水相中的光解规律符合一级动力学方程, 其

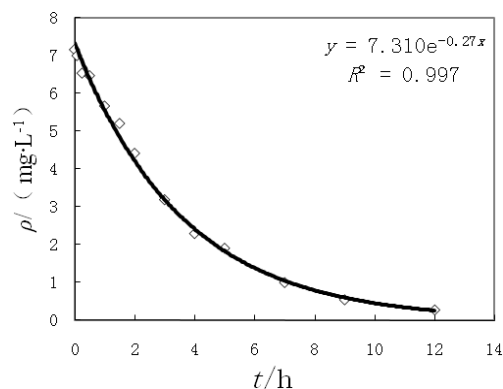


图 3 毒草胺在水中的光解动态

Fig. 3 Photolysis of Propachlor in Aqueous Solution

光解速率常数为 0.277 h^{-1} , 光解半衰期为 2.5 h; 可知在 4 000 lx、25 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的氙灯光源下, 毒草胺在光解半衰期小于 3 h, 属于易光解农药。

3 结论

毒草胺在光强为 2 370 lx、紫外强度为 13.5 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的人工光源氙灯条件下, 光解半衰期为 2.5 h, 较易光解。在 pH 值为 5.0、7.0 和 9.0 等 3 种缓冲水溶液中, 较稳定, 半衰期在 3—6 月之间, 温度对其降解速率影响较大。该药在江西红壤中降解半衰期为 46.5 d, 在太湖水稻土、东北黑土中比较容易降解, 主要为微生物降解。

综上所述, 毒草胺在水体中具有一定的稳定性, 尤其在避光条件下难以降解。但在土壤中, 比较容易被微生物降解。因此, 对其污染控制主要是地表水体和地下水体中的残留跟踪监测。

参考文献:

- [1] 许潜, 毒草胺[J]. 农药市场信息, 2000, 5: 14.
Xu Qian, Propachlor[J]. Chinese Journal of Pesticide market information, 2000, 5: 14.
- [2] Konopka A. Anaerobic degradation of chloroacetanilide herbicides[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1994, 42: 440-445.
- [3] Yen J H, Chang S L, Wu C C, et al. Behavior of acetanilide herbicides in soil and the possibility of groundwater contamination [J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology. 2005, 75: 1086-1093.
- [4] Donald T W, Walter H G, Doald J L. Propachlor heibicide reisdue studies in cabbage using modified analutical procedure [J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology. 1983, 31: 585-587.
- [5] 徐会娟, 何红波, 武叶叶, 等. 氯乙酰胺类除草剂的环境行为和生态效应研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(5): 1226-1232.
XU Huijuan, HE Hongbo, WU yeye, et al. Environmental behavior and ecological effect of chloroacetamide herbicides in terrestrial ecosystem[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009, 40(5): 1226-1232.
- [6] 徐军, 邱星辉, 曹宏, 等. 氯乙酰胺类除草剂微生物降解研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2004, 10(3): 389-393.
XU Jun, QIU Xinghui, CAO Hong, et al. Progresses on degradation of chloroacetanilide herbicides[J]. Chinese Journal of Applied Environmental Biology, 2004, 10(3): 389-393.
- [7] 汤新慧. 除草剂诱发蟾蜍蝌蚪红细胞微核的研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 162-165.
TANG Xinhui, A study of micronucleus in erythrocytes of tadpole induced by weedicide [J]. China Environmental Science, 1998, 18(2): 162-165.
- [8] Norman J N, Reba M, Martin A. Metabolism of alachlor and propachlor in suspensions of pretreated soils and in samples from ground water aquifers [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1986, 34(4): 721-725.
- [9] Martin M, Mengs G, Allende JL, et al. Characterization of two novel propachlor degradation pathways in two species of soil bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(2): 802-806.
- [10] David T V, Ronald F T, Allan K. Propachlor degradation by a soil bacterial community [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, 57(8): 2135-2140.

Photolysis, hydrolysis of propachlor and its degradation in soils

KONG Deyang, WU Wenzhu, XU Jing, HAN Zhihua, SHAN Zhengjun, SHI Lili, HE Jian

Nanjing Institute of Environmental Science, State Environmental Protection Administration, Nanjing 210042, China

Abstract: Propachlor is a widely used herbicide and its environmental behavior of Propachlor has called increased concern. Hydrolysis, photolysis, and biodegradation are 3 important transformation pathways of herbicide in environment. In this study, the photolysis, hydrolysis, and biodegradation of Propachlor are systematically investigated. Laboratory batch experiment demonstrated that Propachlor could be rapidly degraded under UV radiation. The half-life time was 2.5 h at the energy density of $13.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ using Xe lamp. In contrast, the hydrolysis of Propachlor was rather slow. Half-life time was 147.5, 173.3, 239.0 d at pH 5.0, 7.0, and 9.0, respectively, at 25 °C. Temperature was the key factor affecting the kinetics of hydrolysis. The half-life time increased to 15.2 d, 27.0, and 42.3 d at 50 °C. The major approach of the degradation of Propachlor in soils was biodegradation, and the half-times of Propachlor degradation were 46.5, 11.0 and 6.0 d in Jiangxi Red soil, Northeast black soil and Taihu Paddy soil, which was affected by the content of soil organic matters.

Key words: Propachlor; photolysis; hydrolysis; degradation in soil