

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.009

乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺在室外天然水中的 非生物降解及其影响因素

陈茜茜¹ 陈秋兰² 宋 伟¹ 陈 猛^{1*} 袁东星¹

(1. 厦门大学环境与生态学院, 厦门, 361102 2. 泉州市环境监测站, 泉州, 362000)

摘 要 在亚热带冬、夏两季室外自然光照和温度条件下,研究了环境浓度下乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺在河水和海水基底中的非生物降解(水解+光解)行为,并结合室内实验研究了非生物降解的影响因素.室外实验结果表明,冬季(气温 12.30—26.98 °C,平均 17.47 °C)乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺在河水中的非生物降解半衰期($t_{1/2}$)为 64—131 d、水解 $t_{1/2}$ 为 105—346 d、光解 $t_{1/2}$ 为 159—410 d,海水中非生物降解 $t_{1/2}$ 为 89—193 d、水解 $t_{1/2}$ 为 77—277 d、光解 $t_{1/2}$ 为 417—630 d;夏季(气温 20.77—30.37 °C,平均 27.22 °C)3 种目标农药在河水中非生物降解 $t_{1/2}$ 为 4—20 d、水解 $t_{1/2}$ 为 7—54 d、光解 $t_{1/2}$ 为 7—32 d,海水中非生物降解 $t_{1/2}$ 为 10—50 d、水解 $t_{1/2}$ 为 23—67 d、光解 $t_{1/2}$ 为 17—192 d.目标农药在海水中的残留持久性远高于河水;超纯水条件下,光解在目标农药的非生物降解中占主导地位;河水中的光解速率快于海水.室内实验发现,硝酸盐促进了 3 种目标农药的水解,同时对乙草胺和丁草胺的光解也起到促进作用;pH 升高促进了异丙甲草胺的水解和光解速率,但是抑制了丁草胺的水解和乙草胺、丁草胺的光解;腐殖质添加浓度为 10 mg·L⁻¹ 和 20 mg·L⁻¹ 时促进了 3 种目标农药的水解,但在浓度达 30 mg·L⁻¹ 时则抑制了乙草胺的水解及异丙甲草胺的光解.总体而言,3 种目标农药在实际水环境中的降解半衰期均较长,其降解机理和毒性效应值得进一步研究.

关键词 酰胺类除草剂, 非生物降解, 光解, 水解, 河水, 海水.

Abiotic degradation and influencing factors of acetochlor, butachlor and metolachlor in different waters under natural conditions

CHEN Xixi¹ CHEN Qiulan² SONG Wei¹ CHEN Meng^{1*} YUAN Dongxing¹

(1. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, 361102, China;

2. Quanzhou Environmental Monitoring Station, Quanzhou, 362000, China)

Abstract: Abiotic degradation (photolysis and hydrolysis) and its influence factors of three widely-used amide herbicides, acetochlor, butachlor and metolachlor in river water and seawater were studied under both natural and indoor controlled conditions. Outdoor results indicated that in winter season (temperature 12.30—26.98 °C, average 17.47 °C) the half-lives of acetochlor, butachlor and metolachlor in river water were 64—131 d for abiotic degradation, 105—346 d for hydrolysis, and 159—410 d for photolysis, while in sea water the corresponding half-lives were 89—193 d, 77—277 d and 417—630 d, respectively. In summer season (temperature 20.77—30.37 °C, average 27.22 °C), the corresponding half-lives were 4—20 d, 7—54 d and 7—32 d in river water, and 10—50 d, 23—67 d and 17—192 d in sea water. Target pesticides showed longer stability in sea water than in river water. Photolysis played predominant roles in abiotic degradation and photolysis rates in river water were faster than those in sea water. Under indoor controlled conditions, NO₃⁻ and NO₂⁻ were found to promote the hydrolysis process and the photolysis rates of acetochlor and butachlor. High pH accelerated metolachlor's hydrolysis and photolysis, but inhibited

2014年3月3日投稿.

* 通讯联系人; Tel: 0592-2183127; E-mail: mengchen@xmu.edu.cn

butachlor's hydrolysis and photolysis of acetochlor and butachlor. Humic acids at low concentrations of $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ enhanced the hydrolysis process, but inhibited hydrolysis of acetochlor and photolysis of metolachlor at high concentration of $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. In summary, acetochlor, butachlor and metolachlor are all relatively persistent in aquatic environment, and their degradation mechanisms and toxic effects deserve further study.

Keywords: amide herbicides, abiotic degradation, hydrolysis, photolysis, river water, seawater.

酰胺类除草剂是一类广泛使用的芽前除草剂,具有较好的水溶性和迁移性,施用后易通过渗透进入地下水或随地表径流进入地表水.乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺是酰胺类除草剂的主要品种,在国内水体中频繁检出^[1-3],有报道显示这3种除草剂具有内分泌干扰^[4]、抑制藻类生长^[5-6]等作用.

农药的降解是其在环境中转化的重要途径,主要包括生物降解和非生物降解.由于微生物种群难以表征和控制、研究结果难以重现等原因导致农药的生物降解研究较少,主要集中在农药降解菌株的筛选和培养条件的优化^[7-8].非生物降解包括光解和水解.目前对乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺水解的研究主要集中在温度和 pH 的影响^[9-10];光解及其影响因素的研究则集中在光源(自然光、汞灯)、溶解性有机物(Dissolved organic matters, DOM, 主要指腐殖质)、无机盐、pH 等^[11-14];而且起始浓度多按照农药喷洒剂量($5-30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)设定,远高于实际的水环境浓度水平($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).实验室内模拟条件下的研究结果对其环境风险评估的参考意义有限.

本文在室外自然光照和温度条件下,以实际河水和海水为基底,研究了环境浓度下乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺的非生物降解特性,并结合室内模拟条件,研究了硝酸盐、pH、腐殖质和颗粒物等环境因素对光解和水解速率的影响,为水环境中常用酰胺类农药的持久性及风险评估提供科学依据.

1 材料与方 法

1.1 实验材料

农药标准品乙草胺、异丙甲草胺、内标物 PCB103、替代物环氟菌胺均购自德国奥格斯堡公司(Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany);丁草胺购自中国标准技术开发有限公司(北京).乙酸乙酯、正己烷、丙酮均为色谱纯(Tedia Co., USA);磷酸二氢钾、磷酸氢二钠均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);无水硫酸钠为分析纯(上海五四化学试剂公司),使用前经 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 4 h.

磷酸盐缓冲溶液的配制:配制浓度为 $9.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液和浓度为 $35.61 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸氢二钠溶液,按一定比例混合得到 pH 值为 6—9 的缓冲溶液.

实验用河水取自福建九龙江河口,海水取自厦门大学白城海域,水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤、高压灭菌 2 h 后备用.超纯水取自 Milli-Q 纯水机(Millipore, Bedford, USA).

1.2 主要仪器设备

光照模拟器(SoL 1200, Real Time Computer, Germany);光照培养箱(A-plus, 515);Agilent 6890N 气相色谱仪(Gas chromatography, GC),电子捕获检测器(Electron capture detector, ECD)和 7683 自动进样器(Agilent Co., USA),色谱柱为 Agilent DB-5 气相色谱柱, $60 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm i.d.}\times 0.25 \mu\text{m}$ (Agilent Co., USA).

GC-ECD 分析条件:载气为高纯氮气,恒流模式,流速 $2.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$,不分流进样,进样量 $2.0 \mu\text{L}$;检测器温度 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.柱箱升温程序为:初始温度 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保留 5 min,再以 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保留 7 min,总计 25 min.

1.3 实验方法

1.3.1 自然条件下非生物降解实验

自然条件下的非生物降解实验分别在厦门冬季(2009 年 12 月 19 日—2010 年 1 月 10 日)和夏季(2010 年 9 月 10 日—2010 年 10 月 9 日)的室外自然光照和温度下进行,实验期间气象参数见表 1.厦门地区冬季室外气温、光照强度等条件相当于北方春、秋季节除草剂开始/停止使用的阶段,对应于农药的

缓慢降解期;夏季室外气温、光照强度则处于年度最高水平,对应于除草剂在水环境的快速降解阶段.两个时间段的实验结果可以相对实际地反映 3 种目标农药在水环境中的持久性.

表 1 室外自然条件下非生物降解实验期间的气象参数

Table 1 Weather parameters during outdoor abiotic degradation experiments

水质参数	温度/°C		光强/(W·m ⁻²)		UV-A/(W·m ⁻²)		UV-B/(W·m ⁻²)	
	冬	夏	冬	夏	冬	夏	冬	夏
最大值	26.98	33.37	121.68	159.57	16.45	20.7	0.64	0.57
最小值	12.30	20.77	21.36	13.95	3.04	2.38	0.07	0.06
平均值	17.47	27.22	73.20	104.37	10.37	14.08	0.24	0.38

注:“冬”对应于 2009 年 12 月 19 日—2010 年 1 月 10 日;“夏”对应于 2010 年 9 月 10 日—2010 年 10 月 9 日;“UV-A”表示 300—500 nm 波段;“UV-B”表示 300 nm 以下波段.

表 2 给出了自然条件下目标农药非生物降解实验的设计和考察目的.盛放水样的烧杯均切去顶部、打磨光滑后采用石英板封盖,在保证太阳光透过的同时尽量避免空气中微生物的引入和水样的蒸发.以超纯水为参照、实际河水和海水为基底,考察目标农药在不同水中的降解行为;通过高温高压灭菌消除基底中微生物的影响;通过水样过滤和不过滤来探讨水中颗粒物的影响;通过铝箔包裹实验烧杯避光来单独考察水解过程,进而间接探明光解和水解对非生物降解的贡献.

按表 2 配制 2.5 L 目标农药浓度均为 10 μg·L⁻¹ 的实验水样 8 份,分别置于 8 个 3 L 烧杯中,混匀,石英板封口,静置 12 h 后,取样,测定目标物浓度,此时 $t=0$ d、 $C=C_0$.将水样置于室外.按 $t=2、6、12、20、30$ d 的时间序列分别取样,测定目标物浓度,每次取 2 个平行样进行分析,以平均值用于动力学分析.

表 2 自然条件下目标农药非生物降解实验的水样处置

Table 2 Treatment of water matrices for outdoor abiotic degradation experiments

水样编号	水样类型	处理方式	光照方式	考察目的
DM1	超纯水	—	光照	光解+水解
DM2	超纯水	—	避光	水解
DR1	河水	过滤、灭菌	光照	光解+水解
DR2	河水	过滤、灭菌	避光	水解
DR3	河水	灭菌	光照	光解+水解+颗粒物
DS1	海水	过滤、灭菌	光照	光解+水解
DS2	海水	过滤、灭菌	避光	水解
DS3	海水	灭菌	光照	光解+水解+颗粒物

1.3.2 室内水解实验

表 3 给出了室内水解实验的设计和考察因素.水样置于 100 mL 具塞玻璃三角瓶中,用铝箔覆盖避光,以消除光解的影响.水样经过高温高压灭菌,消除微生物的影响.实验温度控制在 25 °C;添加一定浓度的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 来探讨二者对水解的影响;以超纯水为参照,考察不同 pH 对水解的影响;以 pH=8.0 的磷酸盐缓冲溶液为对照,配制不同腐殖质浓度的磷酸盐缓冲溶液来探讨腐殖质的影响.

按表 3 配制 100 mL 目标农药浓度均为 10 μg·L⁻¹ 的水样 10 份,分别置于 10 个 100 mL 具塞玻璃三角瓶中,混匀,盖紧瓶塞,用铝箔覆盖避光,静置 12 h 后,取样,测定目标物浓度,此时 $t=0$ d、 $C=C_0$.将水样置于 25 °C 恒温控制箱中,按 $t=2、5、9、14$ d 分别取样,每次取两个平行样,以平均值用于后续分析.

1.3.3 室内光解实验

表 4 给出了室内光解实验的设计和考察因素.水样置于 100 mL 具塞石英三角瓶中,保证光线透过的同时避免空气中微生物的引入.河水和海水基底均经过高温高压灭菌,消除微生物的影响.实验温度控制在接近室外平均温度的 25 °C;添加一定浓度的硝酸盐和亚硝酸盐来探讨二者对光解的影响.以超纯水为参照,考察不同 pH 对光解的影响;以 pH=8.0 的磷酸盐缓冲溶液为对照,配制不同腐殖质浓度的磷酸盐缓冲溶液来探讨腐殖质的影响;通过水样的过滤或不过滤,考察颗粒物的影响.

表 3 室内控制条件下的水解实验设计

Table 3 Treatment of water matrices for indoor hydrolysis experiments

水样编号	基底类型	处理方式	考察因素
H1	超纯水	—	—
H2	超纯水	$[\text{NO}_3^-] = 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硝酸盐影响
H3	超纯水	$[\text{NO}_2^-] = 0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
H4	磷酸盐缓冲溶液	调整 pH=6.0	
H5	磷酸盐缓冲溶液	调整 pH=7.0	pH 影响
H6	磷酸盐缓冲溶液	调整 pH=8.0	
H7	磷酸盐缓冲溶液	调整 pH=9.0	
H8	磷酸盐缓冲溶液, pH=8.0	$[\text{腐殖质}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	腐殖质影响
H9	磷酸盐缓冲溶液, pH=8.0	$[\text{腐殖质}] = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
H10	磷酸盐缓冲溶液, pH=8.0	$[\text{腐殖质}] = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	

表 4 室内控制条件下的光解实验设计

Table 4 Treatment of water matrices for indoor photolysis experiments

水样编号	基底类型	处理方式	考察因素
P1	超纯水	—	—
P2	磷酸盐缓冲溶液	调节 pH=6.0	pH 影响
P3	磷酸盐缓冲溶液	调节 pH=7.0	
P4	磷酸盐缓冲溶液	调节 pH=8.0	
P5	磷酸盐缓冲溶液	调节 pH=9.0	腐殖质影响
P6	磷酸盐缓冲溶液, pH=8.0	$[\text{腐殖质}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
P7	磷酸盐缓冲溶液, pH=8.0	$[\text{腐殖质}] = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
P8	磷酸盐缓冲溶液, pH=8.0	$[\text{腐殖质}] = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硝酸盐影响
P9	超纯水	$[\text{NO}_3^-] = 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
		$[\text{NO}_2^-] = 0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
R1	河水	过滤、灭菌	颗粒物影响
R2	河水	灭菌	
S1	海水	过滤、灭菌	
S2	海水	灭菌	

按表 4 配制 100 mL 目标农药浓度均为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样 13 份, 分别置于 13 个 100 mL 具塞石英三角瓶中, 混匀, 盖紧瓶塞, 静置 2 h 后, 取样, 测定目标农药浓度, 此时 $t=0 \text{ h}$ 、 $C=C_0$ 。将水样置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 光照模拟箱中, 连续照射 30 h (光照模拟箱参数见表 5), 按 $t=2, 6, 12, 18, 24, 30 \text{ h}$ 的时间序列分别取样, 每次取 2 个平行样, 以平均值用于后续分析。

表 5 光照模拟箱实验参数

Table 5 Parameters of simulated photolysis experiments

光源	灯距/cm	温度/ $^\circ\text{C}$	光强/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-2})$	UV-A/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-2})$	UV-B/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-2})$
SoL 1200	120	25	144.6	38.5	3.8

1.3.4 水样前处理

取自然条件实验水样 50 mL, 加入 200 μL 浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环氟菌胺 (替代物), 充分混匀后, 加入 20 mL 乙酸乙酯, 液液萃取 5 min 后静置分层, 分取上层有机相; 下层水相中再加入 10 mL 乙酸乙酯进行二次萃取, 合并萃取液; 过无水硫酸钠除水后氮吹至近干, 加入 200 μL 浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PCB103 (内标物), 用 1:1 (V/V) 丙酮-正己烷定容至 1.0 mL 待测。

取室内实验水样 5 mL, 加入 50 μL 浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环氟菌胺 (替代物), 充分混匀后, 加入 5 mL 乙酸乙酯, 液液萃取 5 min 后静置分层, 分取上层有机相; 下层水相中再加入 5 mL 乙酸乙酯进行二次萃取, 合并萃取液; 过无水硫酸钠除水后氮吹至近干, 加入 50 μL 浓度为 $0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PCB103 (内标物),

用 1:1 (V/V) 丙酮-正己烷定容至 0.5 mL 待测.

1.3.5 降解半衰期的计算

农药的降解速率常数和半衰期通常用来衡量农药的降解难易程度.农药的光解和水解通常都遵循一级动力学方程^[15]:

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (2)$$

式中, k 为降解速率常数; t 为反应时间; C_0 为农药初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t 为 t 时刻农药浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

在农药降解过程中, 光解通常伴随着水解而发生, 扣除水解对降解的贡献就可得到实际光解速率^[11]:

$$k_{\text{phot}} = k_{\text{app}} - k_{\text{dark}} \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k_{\text{phot}} \quad (4)$$

式中, k_{phot} 表示实际光解反应速率常数, k_{app} 表示表观反应 (水解+光解) 速率常数, k_{dark} 表示避光对照组的水解反应速率常数.

2 结果与讨论

2.1 样品分析过程的质量控制

方法空白、实验室空白加标、平行样、内标物和替代物用于样品分析过程的质量控制.

自然条件实验中, 每批次的方法空白均无目标物检出; 目标农药的实验室空白加标回收率分别在 76.12%—105.63% (冬) 和 79.69%—118.63% (夏) 之间; 替代物回收率在 77.14%—103.57% (冬) 和 80.28%—110.98% (夏) 之间, 回收率的相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) ($n = 18$) 在 2.86%—4.61% (冬) 和 2.06%—6.01% (夏) 之间.

室内水解实验中, 每批次的方法空白均无目标物检出; 目标农药的空白加标回收率在 82.67%—112.37% 之间; 替代物回收率在 86.27%—113.77% 之间, 回收率 RSD ($n = 20$) 在 3.81%—6.51% 之间.

室内光解实验中, 每批次的方法空白均无目标物检出; 目标农药的实验室空白加标回收率在 78.76%—112.31% 之间; 替代物回收率在 80.28%—117.79% 之间, 回收率 RSD ($n = 18$) 在 2.55%—7.67% 之间. 符合质控要求.

利用“1.3.5 节”的公式分别计算室外和室内实验的降解半衰期及其拟合方程的相关系数, 数据见表 6. 表 6 可看出, 拟合方程的相关系数 (R^2) 少数在 0.81—0.89 之间, 大多在 0.91—0.99 之间, 均较好地符合一级动力学方程.

2.2 自然条件下目标农药的降解行为

2.2.1 非生物降解

乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺在自然条件下的非生物降解 (光解和水解共同作用) 半衰期见表 6. 表 6 可以看出, 3 种目标农药在河水和海水中的非生物降解半衰期分别为: 冬季 64—131 d (河水)、89—193 d (海水); 夏季 4—20 d (河水)、10—50 d (海水). 丁草胺在河水和海水中的非生物降解半衰期均较短 (冬季 64 d、89 d, 夏季 4 d、10 d), 异丙甲草胺的相对较长 (冬季 128 d、193 d, 夏季 20 d、50 d).

2.2.2 水解

由表 6 可知, 冬季条件下, 3 种目标农药的水解半衰期分别为 178—990 d (超纯水)、105—346 d (河水)、77—277 d (海水), 整体水解速率海水 > 河水 > 超纯水; 夏季条件下, 目标农药的水解半衰期分别为 98—131 d (超纯水)、7—54 d (河水)、23—67 d (海水), 整体水解速率河水 > 海水 > 超纯水. 农药的水解主要受 pH 值和温度的制约, pH 每增加一个单位, 水解反应速率可能增加 10 倍, 水解速率随温度升高而增加, 天然水中存在有机物质、重金属离子等可能通过吸附催化改变局部 pH, 或通过形成配合物等方式影响农药的水解速率^[16]. 结合表 1 气象参数可以发现: (1) 夏季平均温度高于冬季 10 °C 以上, 因此, 目标农药在夏季时水解速率整体显著高于冬季; (2) 相同季节条件下, pH 成为水解速率的决定因素.

河水中丁草胺水解半衰期最短 (冬季 105 d; 夏季 7 d), 异丙甲草胺的冬季水解半衰期最长, 为

346 d,而异丙甲草胺与乙草胺的夏季水解半衰期相近,分别为 53 d 和 54 d.海水中丁草胺水解半衰期最短(冬季 77 d;夏季 23 d);异丙甲草胺的水解半衰期最长(冬季 277 d;夏季 67 d).

表 6 自然条件下目标农药的降解半衰期及相关系数

Table 6 Degradation half-lives and correlation coefficients (R^2) of target pesticides under outdoor conditions

目标农药	降解类型	冬季/d			夏季/d		
		超纯水	河水	海水	超纯水	河水	海水
乙草胺	光解	88	410	417	51	27	64
	水解	315(0.93)	192(0.97)	216(0.91)	105(0.85)	54(0.96)	43(0.99)
	非生物降解	70(0.96)	131(0.89)	141(0.81)	34(0.98)	18(0.95)	27(0.98)
丁草胺	光解	73	159	—	25	7	17
	水解	178(0.92)	105(0.99)	77(0.96)	98(0.94)	7(0.92)	23(0.96)
	非生物降解	52(0.99)	64(0.96)	89(0.98)	20(0.97)	4(0.93)	10(0.93)
异丙甲草胺	光解	93	206	630	39	32	192
	水解	990(0.91)	346(0.92)	277(0.85)	131(0.91)	53(0.97)	67(0.97)
	非生物降解	84(0.99)	128(0.98)	193(0.92)	30(0.99)	20(0.96)	50(0.98)

注:括号中数字为一级动力学拟合的相关系数 R^2 ;光解半衰期由间接计算获得,未能给出相关系数 R^2 ;“—”表示丁草胺在该条件下的实验周期内基本无降解,无法测得光解半衰期.

2.2.3 光解

光解可分为直接光解和间接光解.含有 C、N、O 双键结构的物质均能发生直接光解反应,天然水中的 DOM 为间接光解反应提供了重要条件^[16].从表 6 可以看出,在无任何光敏物质的超纯水中,3 种目标物以直接光解为主,河水和海水中则表现为直接光解与间接光解的综合作用.冬季河水中丁草胺光解半衰期最短(159 d),乙草胺最长(410 d);海水中乙草胺(417 d)和异丙甲草胺(630 d)的光解速率均较慢.夏季河水中丁草胺光解半衰期最短(7 d),异丙甲草胺最长(32 d);海水中丁草胺光解半衰期最短(17 d),异丙甲草胺最长(192 d).

超纯水中,3 种目标农药无论在冬季或夏季均以光解为主,水解贡献较小.海水中,冬季和夏季均以水解为主,原因可能在于海水 pH 较高,且金属离子和 DOM 可能对光解有抑制作用.河水中的情况比较复杂,冬季乙草胺和丁草胺均以水解贡献较大,异丙甲草胺则以光解贡献为大;夏季乙草胺和异丙甲草胺均以光解贡献为大,丁草胺的光解、水解贡献相当;可能由于不同季节 pH、温度、光强等因素的影响不一所致.

2.3 降解的影响因素

农药水解的主要影响因素为温度和 pH^[16];水环境中广泛存在的腐殖质(地表水中溶解态腐殖质含量约为 10—30 mg·L⁻¹^[17-18])可能对农药产生吸附、催化等作用,影响降解速率^[16,19];也有报道称水环境中广泛存在的硝酸盐对农药的降解也有影响^[20-22].鉴于此,本文在室内控制条件下研究了硝酸盐、pH、腐殖质、颗粒物等因素对 3 种酰胺类目标农药水解和光解行为的影响.通过实验组与对照组的降解速率比值来判断各因素对目标物水解、光解的影响,结果列于表 7.比值大于 1 表示该条件表现为促进作用,比值小于 1 表现为抑制作用,比值越大或越小表示促进或抑制作用的程度越高.

2.3.1 水解的影响因素

在相同的温度和光照条件下,参照相应季节厦门海域及九龙江流域中硝酸盐的实际浓度进行添加实验,结果(表 7)发现,与超纯水相比,硝酸盐对 3 种目标物的水解均表现出促进作用;NO₃⁻ 存在时,3 种目标农药的水解速率常数分别是超纯水的 2.28 倍(乙草胺)、1.22 倍(丁草胺)、2.67 倍(异丙甲草胺);NO₂⁻ 存在时,3 种目标农药的水解速率常数分别是超纯水的 1.95 倍(乙草胺)、1.45 倍(丁草胺)、2.04 倍(异丙甲草胺).表明水体中的硝酸盐对目标农药的水解影响显著.

pH 升高对水解的影响都呈现促进作用.异丙甲草胺的比值随 pH 增大而增大;乙草胺的水解随着 pH 值升高,促进作用相对稳定,没有明显升高或降低趋势;丁草胺的水解速率随 pH 增大呈略微下降趋势,尤其在 pH=8.0 时水解速率最低.原因可能在于 3 种目标农药的结构差异导致 pH 变化时对降解速率的影响未表现出一致的规律,有待后续进一步研究.

表 7 不同因素对目标农药水解、光解的影响(降解速率比值)

Table 7 Rate ratios of target pesticides with different factors

降解类型	影响因素	降解速率比值	目标农药		
			乙草胺	丁草胺	异丙甲草胺
水解	硝酸盐	H2/H1	2.28	1.22	2.67
		H3/H1	1.95	1.45	2.04
	pH	H4/H1	2.33	9.91	1.81
		H5/H1	2.17	9.12	2.21
		H6/H1	2.66	3.78	2.37
		H7/H1	3.70	8.87	2.96
		H8/H6	1.94	2.64	1.51
	腐殖质	H9/H6	1.73	1.73	5.10
		H10/H6	0.82	1.67	4.90
		硝酸盐	P9/P1	1.32	1.23
光解	pH	P2/P1	0.98	1.06	0.86
		P3/P1	0.98	1.05	1.03
		P4/P1	0.91	0.95	1.08
		P5/P1	0.92	0.90	1.11
		P6/P4	0.89	1.01	0.98
	腐殖质	P7/P4	1.00	0.95	1.01
		P8/P4	0.89	1.16	0.82
		颗粒物	R2/R1	0.92	0.85
	S2/S1		0.89	0.91	1.05

以 pH 值为 8.0、未添加腐殖质的缓冲溶液为参照,考察了腐殖质对目标农药水解速率的影响.从表 7 可以看出,添加浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,腐殖质对 3 种目标农药的水解均呈现促进作用;而在 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,对乙草胺表现为抑制作用,且对丁草胺和异丙甲草胺的促进作用有所下降.原因可能为腐殖质中大量酚羟基、羧基在低浓度时对目标农药的水解有催化作用,而高浓度时则由于吸附作用而抑制了水解.

2.3.2 光解的影响因素

表 7 可以看出,超纯水中加入 NO_3^- 和 NO_2^- 促进了乙草胺和丁草胺的光解,光解速率分别是对照组的 1.32 倍和 1.23 倍,但对异丙甲草胺的光解基本无影响(1.02 倍).有研究表明,水体中的 NO_3^- 和 NO_2^- 可吸收光产生 $\text{OH}\cdot$,通过与农药分子发生光氧化反应而加快光解速率^[20-22].Dimou 等^[11] 的研究表明, NO_3^- 和 NO_2^- 对异丙甲草胺的光解有显著促进作用,并随 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度增大而加强,该结果与本实验结果有较大差异,可能原因在于本实验 NO_3^- 和 NO_2^- 的添加浓度仅为该文献的 1/20.

pH 对光解的影响方面,pH 值为 6—9 时对乙草胺的光解表现为抑制,并随 pH 值的增加抑制效果加大,该结果与花日茂等^[23]“乙草胺在水环境中的光解速度随水体 pH 值升高而增大”的研究结果不同,原因可能在于使用光源及初始实验浓度不同;丁草胺的光解速率在 pH=6.0 及 pH=7.0 时,表现为促进作用,但 pH=8.0 及 pH=9.0 时,表现为抑制作用,表明丁草胺在偏碱性水中较难光解;对异丙甲草胺的影响则由抑制(pH=6.0)逐渐表现为促进(pH=7.0—9.0),且促进程度逐渐增大,说明碱性条件有利于异丙甲草胺的光解.

以 pH=8.0、未添加腐殖质的缓冲溶液为参照,考察了腐殖质对目标农药光解速率的影响.从表 7 可看出,乙草胺的光解整体上受腐殖质抑制,花日茂等^[24]报道在乙草胺溶液中加入富里酸、胡敏酸时会产生光掩蔽效应,腐殖质吸附农药分子,使其光解效率降低,与本结果符合;丁草胺和异丙甲草胺在腐殖质浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下光解速率无显著变化,但腐殖质浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时促进丁草胺光解、抑制异丙甲草胺光解.

天然水体中颗粒物对光解的影响以过滤和未过滤的天然水样为基底,考察颗粒物对光解的影响,通过表 7 中 R2/R1、S2/S1 的光解速率比值可以看出,乙草胺和丁草胺在河水和海水中的光解均受颗粒物

的抑制;异丙甲草胺在河水中的光解受颗粒物抑制,但在海水中表现为轻微促进作用。

整体来看,硝酸盐、pH 和腐殖质对水解的影响程度普遍大于光解。

3 结论

采用室外、室内相结合的模式,研究了 3 种常用酰胺类除草剂乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺在河水、海水中的非生物降解(光解+水解)行为及 pH、营养盐、颗粒物、腐殖质等的影响。结果发现,丁草胺在河水、海水中的残留期最短,异丙甲草胺的残留持久性最强,3 种目标农药在海水中的残留持久性均远高于河水。不同环境因子对目标农药降解速率的影响各异:硝酸盐能够促进目标物的水解,目标物在酸性条件下均较易水解,碱性条件则有利于异丙甲草胺的光解,腐殖质对水解和光解的影响与其浓度相关,而水环境中颗粒物的存在则基本抑制了光解。研究结果可为目标农药的水环境持久性评价提供尽可能符合实际状况的方法借鉴和科学数据。

参 考 文 献

- [1] 王子健, 吕怡兵, 王毅, 等. 淮河水体取代苯类污染及其生态风险[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 300-304
- [2] Xue N D, Xu X B, Jin Z L. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir[J]. Chemosphere, 2005, 61(11): 1594-1606
- [3] 黄群腾. 水环境中 36 种农药残留的同时分析方法及其应用[D]. 厦门, 厦门大学硕士学位论文, 2008
- [4] 罗娜, 刘欣. 除草剂乙草胺的毒性及其内分泌干扰活性研究进展[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(6): 10-13
- [5] 陈传红, 刘振乾, 傅凤, 等. 丁草胺对杜氏盐藻生理生化的影响[J]. 生态科学, 2007, 26(1): 18-21
- [6] 贺鸿志, 余景, 骆世明, 等. 丁草胺和苄嘧磺隆对钝顶螺旋藻的毒性效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(6): 1075-1079
- [7] 金雷, 郭远明, 陈雪昌, 等. 一株乙草胺降解菌株 M-3 的分离鉴定及其代谢途径的初步研究[J]. 农业生物技术学报, 2013, 21(7): 863-869
- [8] 谭文捷, 李发生, 杜晓明, 等. 解淀粉芽孢杆菌对水中丁草胺的降解及影响[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 71-74
- [9] 郑和辉, 叶常明. 乙草胺和丁草胺的水解及其动力学[J]. 环境化学, 2001, 20(2): 168-171
- [10] 王敏欣, 李发生, 韩梅, 等. 异丙草胺在不同缓冲体系中水解的温度效应研究[J]. 苏州城建环保学院学报, 2002, 15(4): 26-30
- [11] Dimou A D, Sakkas V A, Albanis T A. Metolachlor photodegradation study in aqueous media under natural and simulated solar irradiation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53:694-701
- [12] Zheng H, Ye C. Photodegradation of acetochlor and butachlor in waters containing humic acid and inorganic ion [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 67(4): 601-608
- [13] Mathew R, Khan S U. Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1996, 44:3996-4000
- [14] Zheng H H, Ye C M. Photodegradation of acetochlor in water and UV photoproducts identified by mass spectrometry [J]. Journal of Environmental Sciences, 2003, 15(6): 783-790
- [15] Palmal D, Merli C, Petrucci E. Kinetics of hydrolysis of two selected pesticides in alkaline conditions [J]. International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2000, 5(22/25): 245-250
- [16] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2006
- [17] 杨洪生, 杨曦, 徐珑, 等. 天然水体中腐殖质的光化学研究进展[J]. 感光科学与光化学, 2004, 22(2): 137-144
- [18] 王春霞, 彭安. 不同来源腐殖酸的光解及过氧化氢对其影响[J]. 环境科学学报, 1996, 16(3): 270-275
- [19] 欧晓霞, 何小慧, 杨名, 等. 腐殖酸的光化学行为研究进展[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 10809-10810
- [20] Blough N V, Zafiriou O C. Reaction of superoxide with nitric oxide to form peroxonitrite in alkaline aqueous solution [J]. Inorganic Chemistry, 1985, 24(22): 3502-3504
- [21] Tichit D, Rolland A, Prinetto F, et al. Comparison of the structural and acid-base properties of Ga- and Al-containing layered double hydroxides obtained by microwave irradiation and conventional ageing of synthesis gels [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(12): 3832-3838
- [22] Zafiriou O C, Jousset-dubien J, Zepp R G. Photochemistry of natural waters [J]. Environmental Science and Technology, 1984, 18(12): 358-371
- [23] 花日茂, 岳永德, 樊德方. 乙草胺在水中的光化学降解[J]. 农药学报, 2000, 12(1): 71-74
- [24] 花日茂, 岳永德, 邢建国, 等. 腐殖质对乙草胺的光猝灭降解作用的效应[J]. 安徽农业大学学报, 2000, 27(2): 108-111