

阿特拉津在土表的紫外光降解行为研究

范小振¹ 吕 柏¹ 弓爱君²

(1 河北省沧州师范专科学校化学系 河北沧州 061001; 2 北京科技大学应用科学学院 北京 100083)

摘 要 本文研究了阿特拉津在土壤表面的紫外光光解的动力学,并研究了各种因素对光解的影响。实验表明,土壤粒度、湿度、pH 值、有机质、腐殖酸和表面活性剂都影响阿特拉津在土壤中的降解。在紫外光辐射下,阿特拉津在土壤表面降解速率常数为 $(0.09 \sim 0.17) / \text{min}$,光解深度为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$,半衰期为 $4 \sim 8 \text{ min}$ 。

关键词 阿特拉津;光降解;土壤;紫外光

中图分类号 X592

阿特拉津是一种广泛使用的除草剂,用于防除谷物及其他农作物中的一年生禾本杂草和阔叶杂草^[1]。由于阿特拉津的广泛使用,在土壤和地下水已发现了它的残留物,对环境造成了威胁^[2]。实验室条件下,紫外光可以使许多农药降解^[3,4],如果在农田环境下光降解反应仍比较顺利的话,将对消除农药残留的危害产生十分重要的意义^[5,6]。在紫外光照射下,阿特拉津能否光解,许多学者已做了大量的工作,但多以水体作介质对溶液或悬浮液进行光照^[7~10],而直接对土壤进行光解的文献很少^[11]。这是因为紫外光对土壤的穿透能力很弱,光解反应仅仅发生在表层。如果研究的土壤量较大,则降解部分相对于整体来说比例很小而检测不到浓度的变化。

本文采用很薄的土壤进行了光解实验,土壤厚度在 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ 左右,因此可以检测出浓度的变化。以紫外光进行辐射,研究了多介质复合因素对阿特拉津光解的影响。

1 仪器、试剂与供试样品

1.1 光降解反应器

光降解反应器由箱体、中压汞灯(1000W,北京电光源研究所生产)、石英冷却水套、镇流器、触发器、安全开关、旋转样品架、电线和冷却水软管组成。该中压汞灯发射的光谱波长在 365 nm 处最强,紫外光光强为 $2790 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。ZDZ-1 型紫外辐射照度计由上海测试技术研究所生产。

1.2 试剂

腐殖酸由上海试剂二厂生产,十二烷基苯磺酸钠由北京化学试剂公司生产。

1.3 供试土壤样品

土壤样品取自河北省安新县大王乡部队农场果园 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 的地表土壤,该果园从未喷洒过阿特拉津并且 600 m 内的农田 5 年内未喷洒过阿特拉津。土壤自然风干后研磨过 120 目分样筛。土壤组成为: 40.3 g/kg 黏土, 503.7 g/kg 粉砂, 456.0 g/kg 砂砾和 11.84 g/kg 有机物, pH 值 8.68 ;研磨前密度为 2.55 g/cm^3 ,研磨后密度为 1.50 g/cm^3 。土样经 HPLC 分析不含阿特拉津。

2 实验方法

2.1 光照土壤样品的准备

为了研究复合因素如水、腐殖酸、表面活性剂、土壤粒度及 pH 值等对阿特拉津光降解反应的影响,将实验分成 A、B、C、D、E、F 共 6 种情况进行研究,6 种实验的研究内容见表 1。

表 1 6 类实验的研究内容

Table 1 Variables examined for effect on atrazine photolysis

类别	研究内容
A	天然土壤干燥条件下,土壤粒度、有机物、酸碱度对光降解的影响
B	天然土壤湿润条件下,土壤粒度、有机物、酸碱度对光降解的影响
C	脱去有机物后,不同的土壤粒度沙砾、粉砂和黏土对光降解的影响
D	腐殖酸对光降解的影响
E	表面活性剂对光降解的影响
F	腐殖酸与表面活性剂之间的协同效应对光降解的影响

将适量阿特拉津($1000 \mu\text{g}/\text{ml}$)的甲醇溶液加到待测的土壤样品中,混合均匀,在通风橱内使溶剂自然挥发,研磨过筛后得到含阿特拉津的土壤样

品。腐殖酸和表面活性剂为固体试样,可以直接添加到土壤样品中去,经研磨混合均匀即可。

2.2 样品照射方法

用分样筛将添加阿特拉津的样品均匀地筛在表面皿(直径 8.7 cm)上,土壤平均厚度为 0.2 ~ 0.5 mm,将铺好样品的表面皿置于紫外光解反应器中照射。样品表面与光源的距离为 15 cm,石英冷却水套中通入大量的水,使光解箱中的温度控制在(28 ±2) °C。间隔 5 min 取出 1 组样品(3 个平行样品)进行分析。

2.3 样品的处理与分析

将紫外辐射后的样品准确称重,置于 50 ml 大离心试管中,用甲醇超声波提取 3 次,浓缩、净化,色谱进样分析^[12]。

2.4 阿特拉津在土壤中的光降解深度的计算方法

由于土壤的透光性差,阿特拉津在土壤中的迁移又很慢,导致了阿特拉津只在很薄的表层土壤中发生光降解。根据阿特拉津剩余百分率、土壤厚度、重量和密度,由下式计算光降解的深度:

$$\begin{aligned} \text{光解深度} &= \text{土壤厚度} \times (1 - \text{剩余百分率}) \\ &= \frac{\text{土壤总重量}}{\text{土壤密度} \times \text{土壤面积}} \times (1 - \text{剩余百分率}) \end{aligned}$$

2.5 光解速率的计算方法

由于土壤的复杂性,很难计算出准确的光解速率。一个可行的办法是估计出光解速率常数的范围。如果阿特拉津在土壤表面的光解符合准一级反应规律,则阿特拉津的光解速率常数 k_s 可用下式描述^[13]:

$$\ln(C_0/C_t) = k_s t$$

以 $\ln(C_0/C_t)$ 对时间进行回归,可以求出 k_s 值。考虑到紫外光对土壤的穿透能力只有 0.03 mm 左右,下层的土壤并没有参加反应,参加反应的阿特拉津的实际浓度为:

$$C_t' = \frac{C_t W - C_e W}{W \times d/h}$$

式中 C_t 为 t 时刻阿特拉津的表观浓度; C_e 为平衡时阿特拉津的表观浓度; W 为土壤总重量; d 为光解深度; h 为土壤厚度。

经数学推导,可以得到下式:

$$C_t/C_0 = \frac{C_1/C_0 - C_e/C_0}{1 - C_e/C_0} = \frac{C_1 - C_0}{C_0 - C_e}$$

C_0 为起始浓度;以 $\ln(C_0/C_t')$ 对时间 t 进行回归求出 k_s 值。

3 结果与讨论

3.1 A 类天然土壤的光解

为了探讨天然土壤中不同粒度、有机物对光降解反应的影响,进行了 A 类实验,选择了 4 种具有典型特征的土壤样品(表 2)。将 4 个土壤样品添加阿特拉津后进行不同时间的紫外辐射,然后分析测定。

3.1.1 土壤粒度的影响 1# 和 2# 样品具有相近的有机质含量和 pH 值,但它们的粒度组成不同。1# 样品属于粉砂壤土,黏土粉砂含量高而砂砾含量低。2# 样品属于砂壤土,黏土粉砂含量低而砂砾含量高。1# 和 2# 样品的紫外光光解曲线见图 1,其光解深度 d 、速率常数 k_s 和半衰期 $t_{1/2}$ 见表 3。

从图 1 和表 3 可以看出 1# 样品的光解速率稍大于 2#,半衰期稍小于 2#,光解深度大于 2#。这说明在其他条件相同时,粒度较小的粉砂砂土的光解速率大于粒度较大的砂壤土的光解速率,且粒度越大,越不利于光线的穿透。

3.1.2 土壤有机质的影响 3# 和 4# 样品具有相近的粒度组成和 pH 值,均属于砂壤土,但它们的有机质含量不同,相差一倍左右。它们的光降解曲线见图 2,其光解深度 d 、速率常数 k_s 和半衰期 $t_{1/2}$ 见表 3。

表 2 A 类和 B 类实验各 4 种土壤样品的特征

Table 2 Properties of four soils used in test A and B

实验类别	A 类				B 类			
	1	2	3	4	1	2	3	4
砂砾 (g/kg)	460.7	607.2	564.0	564.7	460.7	460.7	460.7	460.7
粉砂 (g/kg)	478.7	374.8	409.9	411.9	478.7	478.7	478.7	478.7
黏土 (g/kg)	60.6	18.0	26.1	23.4	60.6	60.6	60.6	60.6
有机质 (g/kg)	14.52	14.42	16.15	8.73	14.54	14.54	14.54	14.54
pH (g/kg)	8.63	8.65	8.31	8.73	3.34	5.58	8.63	10.10
含水量 (g/kg)					500.0	500.0	500.0	500.0

表 3 6 种样品的的光解数据

Table 3 Photolytic data of the six tests

实验	样品号	土壤厚度 h (mm)	光解深度 d (mm)	速率常数 k_s (min^{-1})	半衰期 $t_{1/2}$ (min)
A	1#	0.31	0.16	0.0904	7.67
	2#	0.33	0.15	0.0873	7.94
	3#	0.48	0.29	0.1291	5.37
	4#	0.45	0.27	0.1049	7.09
B	1#	0.46	0.28	0.2232	3.1
	2#	0.47	0.27	0.1990	3.5
	3#	0.45	0.26	0.1440	4.8
	4#	0.46	0.27	0.1763	3.9
C	干砂砾	0.18	0.08	0.1128	6.1
	干粉砂	0.20	0.11	0.1184	5.9
	干黏土	0.32	0.15	0.1340	5.2
	湿砂砾	0.25	0.13	0.1179	5.9
	湿粉砂	0.28	0.16	0.1260	5.5
	湿黏土	0.30	0.18	0.1400	5.0
D	加腐殖酸	0.29	0.20	0.1473	4.7
	无腐殖酸	0.28	0.16	0.1260	5.5
E	加 DBS	0.30	0.18	0.1332	5.2
	无 DBS	0.28	0.16	0.1260	5.5
F	加腐殖酸+DBS	0.29	0.22	0.1609	4.3
	无腐殖酸+DBS	0.28	0.16	0.1260	5.5

注：DBS 为十二烷基苯磺钠（表面活性剂）。

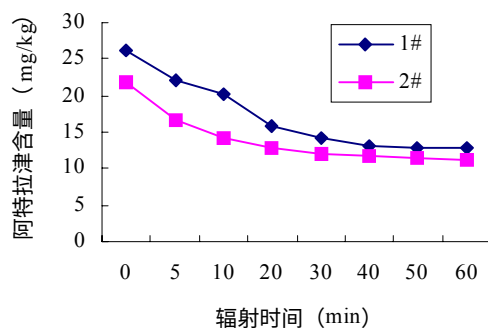


图 1 A 类实验 1#和 2#样品光解曲线

Fig. 1 Photolytic curves with soil 1 and 2

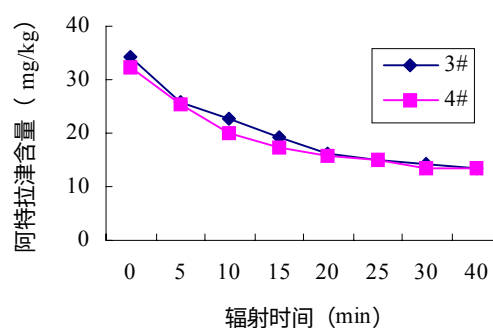


图 2 A 类实验 3#和 4#样品光解曲线

Fig. 2 Photolytic curves with soil 3 and 4

从图 2 和表 3 可以看出, 3# 样品的光解速率略大于 4#, 两个样品的光解深度相近。这说明在其他条件相同时, 有机质具有加强阿特拉津光降解的能力, 有机质对光的穿透能力影响不大。

3.2 B 类天然土壤的光解

为了探讨天然土壤中湿度和 pH 值对光解反应的影响进行了 B 类实验, 选择了 4 种不同 pH 值的土壤样品, 它们的组成均为砂砾 460.7 g/kg, 粉砂 478.7 g/kg, 黏土 60.6 g/kg, 有机质 14.54 g/kg, (表 2)。将 4 个土壤样品添加阿特拉津后进行不同时间

的紫外辐射, 然后分析测定。

3.2.1 土壤 pH 值对光降解的影响 上述 4 个样品具有相同的土壤组成和含水量, 它们的 pH 值从 3.34 变化到 10.10。其光解特征见表 3。可以看出, 在其他条件相同时, 在酸性土壤和碱性土壤中阿特拉津的光解速率和光解深度均大于中性土壤中, 随土壤酸性增加光解速率加快, 这说明 H^+ 和 OH^- 均可催化阿特拉津的光解反应。

3.2.2 土壤湿度对光降解反应的影响 A 类 1# 和 B 类 3# 具有相同的土壤组成和 pH 值, 但它们

的湿度不同。比较它们的光解结果(表 3)可以发现, B 类 3# 样品的光解速率($k_s=0.144/\text{min}$)大于 A 类 1# 样品($k_s=0.0904/\text{min}$), B 类 3# 样品的光解深度($h=0.26\text{ mm}$)也大于 A 类 1# 样品($h=0.16\text{ mm}$)。这说明水的存在有利于阿特拉津从土壤内部向土壤表面迁移, 光解之后也有利于光解产物离开土壤表面, 水对阿特拉津的光解起着很大的促进作用。

3.3 C 类在不含有机物的土壤中光解

3.3.1 无水条件 C 类实验主要研究组成土壤的各个粒度分布—砂砾、粉砂和黏土单独存在时对阿特拉津光解的影响。将不含阿特拉津的土样放入烧杯中, 用少量蒸馏水润湿后, 加入双氧水直至不冒气泡为止, 以除去其中的有机物。然后, 把土样冲洗到 1000 ml 量筒中, 按斯托克斯法分离土样中的粒度, 得到砂砾($2000\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)、粉砂($20\sim 2\text{ }\mu\text{m}$)和黏土($<2\text{ }\mu\text{m}$)。阿特拉津在砂砾、粉砂和黏土中无水条件下的光解数据见表 3。可以看出, 土壤颗粒脱去有机物后在无水条件下, 砂砾、粉砂和黏土对阿特拉津的光降解速率常数逐渐增大, 光解深度也逐渐增大, 这说明其催化作用逐渐变强。土壤颗粒的粒度越小, 单位重量的比表面积越大, 催化作用越强。

3.3.2 含水条件 将不含有机物的砂砾、粉砂和黏土加入 50 % 水后进行阿特拉津光降解实验, 光解数据见表 3。可以看出, 随着粒度的减小阿特拉津光降解速率加快, 光解深度也稍有增加, 这是因为随着粒度的减小, 单位重量的颗粒物比表面积增加的缘故。这个规律同无水条件下的规律相同, 但在有水条件下光降解速率均高于无水条件, 这说明水在光解过程中起着很重要的传质作用。

3.4 D 类腐殖酸对阿特拉津光降解的影响

农田土壤存在一定量的腐殖酸^[14], 为了考察腐殖酸对阿特拉津的光降解有何影响, 设计了 D 类实验。参考相关文献中腐殖酸的添加量^[15], 并考虑到检测时可能的干扰, 按每千克土壤 20 mg 的比例添加腐殖酸。在脱有机物后的粉砂中添加阿特拉津和腐殖酸, 然后加入 50 % 的水进行紫外辐射, 其光解数据见表 3。

从表 3 可以看出, 添加腐殖酸后阿特拉津的光解速率明显增大, 半衰期缩短, 光解深度增大。这说明腐殖酸对阿特拉津的光解有一定的催化作用, 可以加速阿特拉津的光解。

3.5 E 类表面活性剂对阿特拉津光降解的影响

表面活性剂的存在有助于有机污染物的光降解^[16]。为了考察表面活性剂对阿特拉津光降解的影响, 以十二烷基苯磺酸钠(DBS)为典型代表物进行实验。在脱有机物后的粉砂中添加阿特拉津和 DBS (1 kg 土壤添加 20 mg DBS), 然后加入 50% 的水进行紫外辐射, 其光解数据见表 3。

表面活性剂 DBS 的添加增加了阿特拉津的光解速率, 光解深度略有增加。与腐殖酸相比, DBS 的添加影响较小。这表明 DBS 在阿特拉津的光解过程中起着一定的催化作用, 有助于阿特拉津的光解。DBS 能够增加阿特拉津的溶解度, 加快阿特拉津的迁移速度, 同时也增加阿特拉津光解产物的迁移速度, 所以 DBS 的存在有利于阿特拉津的光解。

3.6 F 类腐殖酸和 DBS 之间的协同作用

腐殖酸和 DBS 单独存在时均可增加阿特拉津的光解速率, 它们共同存在时对阿特拉津的光解影响如何? 为此, 设计了 F 类实验。在脱有机物后的粉砂中添加阿特拉津、腐殖酸和 DBS (1 kg 土壤添加 20 mg 腐殖酸和 20 mg DBS), 然后加入 50% 的水进行紫外辐射, 其光解数据见表 3。

可以看出, 添加腐殖酸和 DBS 后阿特拉津的光解速率和光解深度明显增加, 其影响力大于腐殖酸和 DBS 单独存在时的作用。这说明腐殖酸和 DBS 之间存在协同作用, 可以相互促进阿特拉津的光解。

3.7 对照实验

为了检查微生物降解和水解等效应对本实验的干扰, 对上述 6 类实验均进行了对照实验。在进行每类实验时, 将对照实验的样品置于避光环境中, 40 分钟后取出与其他样品同时分析。结果表明, 对照实验前后, 阿特拉津的含量几乎没有变化。这说明在紫外光解的时间内, 微生物降解和水解的作用很小, 不足以构成对光解的干扰。对照实验表明, 在上述实验条件下, 微生物降解和水解效应对本实验的干扰可以忽略。

4 结论

由于紫外光在土壤表面的穿透能力差, 所以阿特拉津的光解反应仅发生在土壤表面。土壤粒度、pH 值、有机物含量、腐殖酸和表面活性剂均对阿特拉津的光解产生一定的影响。通过上述实验, 可以得出如下结论:

(1) 从 $\ln C$ 对时间 t 的回归方程看, 上述 6 类实验的 $\ln C-t$ 回归方程的相关系数在 0.970 以上。说明

阿特拉津的紫外光光解反应可以近似看作一级反应。紫外光辐射下光解速率常数为(0.09~0.17)/min、光解深度为0.1~0.3 mm、半衰期为4~8 min。

(2) 土壤粒度越小,阿特拉津光解速率越快。

(3) 土壤有机物,尤其是腐殖酸和表面活性剂,能够促进阿特拉津的光解。它们单独存在时有利于阿特拉津的光解,共同存在时相互促进,具有协同作用,共同增加阿特拉津的光解速率。

(4) 水的存在有利于阿特拉津的光解。水是很重要的阿特拉津及其降解产物的传递介质,它的存在会增加阿特拉津的光解反应速率和光解深度。

(5) 虽然上述实验中阿特拉津光解反应的半衰期在8 min之内,但是应当清醒地认识到这些反应仅仅是发生在土壤的表面,其厚度不足0.5 mm。这意味着在自然界里阿特拉津的光解作用仍然是非常弱的。这是因为一方面太阳光的紫外部分强度不高,另一方面光解反应仅仅发生在土壤的表面,即使在土壤表面0.5 mm厚的土壤层内阿特拉津完全降解,对于整个土壤层来说影响力仍然微不足道。

参考文献

- 1 Solomon KR, Baker DB, Richards P. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, 15 (1): 31~76
- 2 任理, 毛萌. 阿特拉津在饱和砂质壤土中非平衡运移的模拟. *土壤学报*, 2003, 40 (4): 529~533
- 3 司友斌, 岳永德, 陈怀满, 周东美. 苄嘧磺隆在土壤中的光解. *土壤学报*, 2003, 40 (6): 963~966
- 4 岳永德. 乙撑硫脲在土壤中的光解. *土壤学报*, 1991, 28 (2): 218~222
- 5 Page BE, Zabik MJ. Photochemistry of selected 2-chloro- and 2-methylthio-4, 6-di(alkylamino)-s-triazine herbicides. *J. Agric. Food Chem.*, 1970, 18 (2): 202~207
- 6 Pussemier L, Goux S, Vanderheyden V. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. *Water Res.*, 1997, 37 (3): 171~179
- 7 Maurino V, Minero C, Pelizzetti E. Phototransformation of atrazine over different metal oxide particles. *NATO ASI Series, Ser. 3*, 1996, 12: 707~718
- 8 Pulgarin CO, Shewitzguebel JP, Peringer PA. Abiotic oxidative degradation of atrazine on zero-valent iron activated by visible light. *J. Adv/Oxide Technol.*, 1996, 1 (1): 94~101
- 9 Hustert K, Moza PN, Pouyet B. Photocatalytic degradation of atrazine by UV irradiation. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1991, 31: 97~102
- 10 Pelizzetti KV, Carlin V, Maurino V. Degradation of atrazine in soil through induced photocatalytic processes. *Soil Sci.*, 1990, 150 (2): 523~526
- 11 Pussemier L, Goux S, Vanderheyden V, et al. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. *Water Research*, 1997, 37 (3): 171~179
- 12 弓爱君, 刘建淼. 莠去津在土壤及作物中残留量测定. *农药科学与管理*, 2002, 21 (6): 16~19
- 13 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. *物理化学*. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 14 吴建峰, 林先贵. 土壤微生物在促进植物生长方面的作用. *土壤*, 2003, 35 (1): 18~21
- 15 Sposito G, Martin-Neto L, Yang A. Atrazine complexation by soil humic acids. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25 (6): 1203~1209
- 16 郑海龙, 陈杰, 邓文靖. 土壤环境中的多氯联苯(PCBs)及其修复技术. *土壤*, 2004, 36 (1): 16~20

DYNAMICS OF ULTRAVIOLET PHOTOLYSIS OF ATRAZINE ON SOIL SURFACE

FAN Xiao-zhen¹ LU Bo¹ GONG Ai-jun²

(¹ Chemistry Department of Cangzhou Teachers' College, Cangzhou, Hebei 061001;

² School of Applied Science, University of Science and Technology at Beijing, Beijing 100083)

Abstract Factors affecting photodegradation of Atrazine in the soil surface under UV light have been studied. Its degradation rate constant was determined to be (0.09~0.17)/min, photolytic depth 0.1~0.3 mm and half-life 4~8 min. The results show that soil granule size, pH, humidity, organic matter, humic acid and surfactant all could affect the photolysis of Atrazine in soil.

Key word Atrazine, Photodegradation, Soil, UV light