

钟明洁, 陈勇, 胡春. 2009. 水溶液中噻草酮的光化学行为研究 [J]. 环境科学学报, 29(7): 1470– 1474
Zhong M J, Chen Y, Hu C. 2009. Photochemical fate of Metribuzin in aqueous solution under simulated sunlight irradiation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(7): 1470– 1474

水溶液中噻草酮的光化学行为研究

钟明洁, 陈勇, 胡春*

中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085
收稿日期: 2008-10-14 修回日期: 2009-02-16 录用日期: 2009-05-11

摘要: 以氙灯为光源模拟太阳光, 研究了农药噻草酮 (MT) 在水溶液中的光降解; 探讨了 pH 值以及天然水体中广泛存在的光敏剂腐殖酸、硝酸根和 Fe³⁺ 等对噻草酮间接光解的影响; 测量了噻草酮量子产率及其与活性氧类物种 (ROS) [•]OH 和 ¹O₂ 的反应速率常数. 结果表明, 在 pH 值 3.5 ~ 9.5 范围内, 噻草酮直接光降解速率随 pH 值升高而降低. pH = 7 时, 腐殖酸具有光屏蔽作用而抑制噻草酮光降解, 硝酸根和 Fe³⁺ 对噻草酮间接光降解基本没有作用. 噻草酮与 ¹O₂ 反应速率常数为 0 mol⁻¹ L[•] s⁻¹, 与 [•]OH 反应速率常数为 5.7 × 10⁹ mol⁻¹ L[•] s⁻¹. 在天然水体中噻草酮与 [•]OH 反应最小半衰期为 68 h 远远大于北纬 40° (40°N) 下直接光解半衰期. 以上研究结果表明, 噻草酮直接光解占主导作用, 其量子产率为 0.01. 预测在 40°N 春、夏、秋、冬时噻草酮直接光解半衰期分别为 1.44、1.08、2.58 和 5.10h, 室外太阳光照实验结果显示, 在 40°N 秋季噻草酮的半衰期为 2.98 h 与理论预测值接近.
关键词: 噻草酮; 光降解; 量子产率; 活性氧类物种
文章编号: 0253-2468 (2009) 07-1470-05 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Photochemical fate of Metribuzin in aqueous solution under simulated sunlight irradiation

ZHONG Mingjie CHEN Yong HU Chun*
State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry Research Center for Eco-Environmental Sciences Chinese Academy of Sciences Beijing 100085
Received 14 October 2008 **received in revised form** 16 February 2009; **accepted** 11 May 2009

Abstract Photodegradation of Metribuzin (MT) was investigated in aqueous solution under simulated sunlight irradiation. The influence of initial pH value and photosensitizers such as humic acid (HA), NO₃⁻ and Fe³⁺ in water are discussed in detail. The quantum yield for metribuzin was determined and reaction rate constants with reactive oxygen species (ROS), [•]OH and ¹O₂, were also measured. The results demonstrate that the photodegradation efficiency of MT decreased with increasing solution pH over the range of 3.5 ~ 9.5. Addition of humic acid suppresses metribuzin photodegradation, while the photolysis of metribuzin is not significantly affected by NO₃⁻, Fe³⁺. The reaction rate constants with ¹O₂ and [•]OH for MT are 0 and 5.7 × 10⁹ mol⁻¹ L[•] s⁻¹. The lowest possible half-life time for reaction with [•]OH is 68 h. When compared to the direct photolysis half-lives at 40°N latitude, it is clear that indirect photochemical processes cannot compete with direct photolysis. The quantum yield of the direct photodegradation for MT is 0.01 at pH = 7.0. Calculated half-lives for the direct photolysis of MT at 40°N latitude in spring, summer, fall and winter season are 1.44, 1.08, 2.58 and 5.10 h respectively. Experiments carried out under solar irradiation confirmed that the half-life of metribuzin at 40°N in fall season is 2.98 h, which is in good accordance with the calculated values.

Keywords Metribuzin; photolysis; quantum yield; ROS

1 引言 (Introduction)

近年来, 农药的大规模使用造成了一系列环境

污染问题, 引起了国内外科研工作者的广泛关注 (Kopin *et al.*, 2002). 噻草酮 (Metribuzin) 又名赛克 (sencor) 或立克除 (lexone), 是广泛应用于大

豆、马铃薯、番茄和甘蔗等旱地作物的一种防除杂草三氮苯类除草剂。Lawrence等 (1993) 在地表水中频繁地检测到噻草酮母体及其脱硫或去氨基代谢物的存在, 噻草酮的浓度范围从低于检出限到 $10.2 \mu\text{g L}^{-1}$ 。同时, 研究报道指出, 噻草酮是一种内分泌干扰物质, 它对高等动物具有异常的生理效应, 当残留的噻草酮进入生物体内并富集到一定程度时就会产生生物毒性 (Zhang *et al*, 1987)。因此, 研究噻草酮在天然水体中的迁移转化及其环境归宿显得十分重要。

新近的研究表明, 太阳光降解对于地表和地下水有机污染物的迁移转化起着重要的作用 (Boreen *et al*, 2003; Lin *et al*, 2005)。太阳光辐射下, 污染物在环境中发生直接和间接光解。一些污染物如抗生素类物质可通过自身吸收太阳光而发生直接光降解 (Oka *et al*, 1989; Andreozzi *et al*, 2004)。因此, 太阳光降解成为这些物质在地表水中主要的去除途径。此外, 天然水体中普遍存在腐殖酸、藻类、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 以及硝酸盐等光敏剂。在太阳光照下, 它们能够诱导产生 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^{\cdot}\text{OH}$ 等活性氧类物质 (ROS), 进而氧化有机污染物 (Haag *et al*, 1986; Vialaton *et al*, 2002)。

本文以氙灯为光源模拟太阳光, 对水溶液中噻草酮的光解行为进行初步研究, 并探讨 pH 值及 NO_3^- 、腐殖酸和 Fe^{3+} 等因素对噻草酮光降解的影响。通过测量噻草酮与 $^{\cdot}\text{OH}$ 以及 $^1\text{O}_2$ 的反应速率常数和噻草酮的量子产率, 预测在不同季节和纬度下噻草酮的半衰期, 并通过实验来验证理论预测值的可靠性。旨在为预测噻草酮在天然水体中的迁移转化、环境归趋和潜在生态风险提供理论依据。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试剂

噻草酮 (99%), Accustandard inc (New Haven, US); 苯乙酮和腐殖酸购于 Aldrich; 吡啶、对硝基苯甲醚 (PNA)、罗丹明 B (RB)、呋喃醇 (FFA)、 NaHCO_3 和 NaNO_3 均为分析醇, 购于北京化学试剂公司; 甲醇和乙腈为色谱纯。

2.2 实验仪器

150W 氙灯光源 (XBO 150 W/CR OFR), Agilent 1200 高效液相色谱, Zorbax SB-C18 色谱柱 ($5 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$), Hitachi U3100 紫外可见分光光度计。

2.3 光化学实验

氙灯光源发射的光聚焦形成一个圆形光斑后垂直射在 50 mL Pyrex 玻璃反应器上, 波长小于 300 nm 的光被玻璃阻断。定时取 0.5 mL 样品, 过滤后进样 HPLC 分析。同一组实验进行 3 次平行, 实验结果为 3 次测定的均值, 相对误差 < 5%。

2.4 分析方法

噻草酮的 HPLC 分析条件: 流动相为乙腈: 水 (0.4% 冰醋酸) = 60: 40 (体积比), 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 40°C , 紫外检测器波长为 296 nm, 进样量为 20 μL 。苯乙酮的分析方法: 流动相为乙腈: 甲醇: 水 (用 KH_2PO_4 调节 pH 值至 2.5) = 20: 20: 60 (体积比), 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 270 nm。PNA 的流动相为乙腈: 水 = 50: 50 (体积比), 检测波长为 314 nm, 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 20 μL 。

3 结果 (Results)

3.1 pH 值对噻草酮直接光降解的影响

图 1 显示了噻草酮的吸收光谱和本实验中所用氙灯的相对强度。从图 1 可以看出, 噻草酮能够吸收波长大于 300 nm 的可见光, 因此, 在太阳光辐射下, 它能够发生直接光降解。在 pH 3.5~9.5 范围内, 研究了水溶液 pH 值对噻草酮光降解的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着溶液 pH 值不断增大, 噻草酮的光解速率逐渐减小。当溶液 pH 值为 3.5 时, 噻草酮的光解效率最高, 速率常数为 0.00901 min^{-1} ; pH 值为 9.5 时, 噻草酮的光解效率最低, 速率常数为 0.00683 min^{-1} 。这可能是由于溶液 pH 值较低时, 给质子能力较强, 有利于噻草酮的

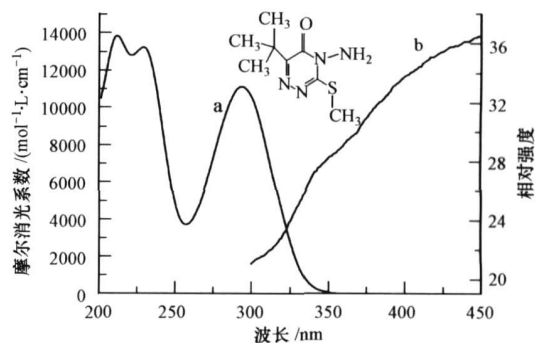


图 1 噻草酮吸收光谱 (a) 和氙灯相对强度 (b)

Fig. 1 Absorption spectra of Metribuzin (a) and the relative intensity of the Xenon lamp used in this work in the region that overlaps the absorption of MT (b)

去氨基反应 (Hermann *et al.*, 1982). 而在与环境相关的 pH 值范围内 (pH 5.5~7.5), 噻草酮的光解效率基本没有差别, 在 pH 值为 5.5 和 7.5 条件下, 速率常数分别 0.00742 和 0.00721 min^{-1} .

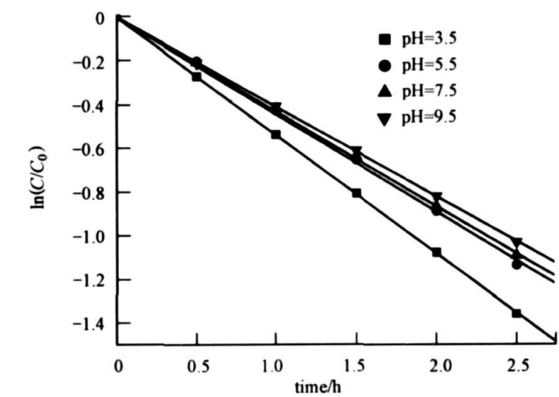


图 2 水溶液中不同 pH 值条件对噻草酮光降解的影响 ([MT]₀ = 6 μmol L⁻¹)

Fig. 2 Effect of pH on the photolysis of Metribuzin ([MT]₀ = 6 μmol L⁻¹)

3.2 光敏剂对噻草酮间接光解的影响

图 3 所示为腐殖酸、NO₃⁻ 和 Fe³⁺ 等天然水体中广泛存在的光敏剂对噻草酮光降解的影响. 从图 3 可以看出, 当体系中添加 5 mg·L⁻¹ 腐殖酸时, 噻草酮的光解速率受到明显的抑制; 体系中加入 1 mmol L⁻¹ NO₃⁻ 对噻草酮的光降解基本没有影响. 同样地, 在 pH = 7 条件下, 10 μmol L⁻¹ Fe³⁺ 对噻草酮光降解也基本没有作用.

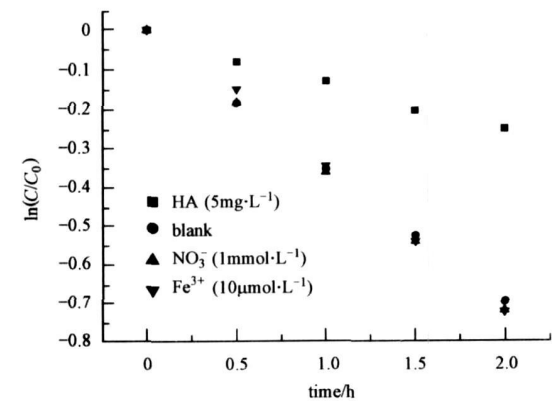


图 3 pH = 7 时光敏剂对噻草酮光降解的影响
Fig. 3 Effect of HA, NO₃⁻, Fe³⁺ on photodegradation of Metribuzin (pH = 7, 6 μmol L⁻¹ Metribuzin)

3.3 噻草酮与 ⁵OH 和 ¹O₂ 反应速率常数的确定
根据式子 (1), 运用竞争动力学测定噻草酮与 ⁵OH 反应速率常数

$$k_{5\text{OH}}^S = \frac{\ln([S_t]/[S_0])}{\ln([R_t]/[R_0])} k_{5\text{OH}}^R \tag{1}$$

式中, S 代表底物, [S_t] 表示 t 时刻底物的浓度, [S₀] 表示底物初始浓度; R 代表参照物苯乙酮, [R_t] 表示 t 时刻苯乙酮的浓度, [R₀] 表示苯乙酮初始浓度. 苯乙酮与 ⁵OH 反应速率常数 $k_{5\text{OH}} = 5.9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (Buxton *et al.*, 1988). 实验测得 $\frac{\ln([S_t]/[S_0])}{\ln([R_t]/[R_0])} = 0.976$ 噻草酮与 ⁵OH 反应速率常数为 $5.7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 同样地, 根据稳态光解法 (Latch *et al.*, 2003) 在呋喃醇溶液中测量噻草酮与 ¹O₂ 的反应速率常数. 结果表明, 噻草酮与 ¹O₂ 的反应速率为 0 即 ¹O₂ 对噻草酮的间接氧化基本没有影响.

3.4 噻草酮量子产率 Φ 的确定

在环境光化学中, 量子产率是预测有机污染物在太阳光辐射下直接光降解半衰期的重要参数. 因此, 测定污染物的量子产率具有重要的环境意义. 根据公式 (2) (Dulin *et al.*, 1982), 以氙灯为模拟太阳光光源, 以对硝基苯甲醚 (PNA) 为露光剂, 测量噻草酮的量子产率:

$$\phi_s = \frac{k_s \sum L_\lambda \epsilon_\lambda^e \phi_a}{k_a \sum L_\lambda \epsilon_\lambda^s} \tag{2}$$

式中, S 代表底物; a 代表露光剂; k 表示直接光降解的反应速率常数; L_λ 表示氙灯在波长 λ 处的强度, 其值由氙灯生产厂家提供. 根据噻草酮及 PNA 的吸收光谱, 本实验选用氙灯在波长为 300 ~ 400 nm 处的 L_λ 值作计算; ε_λ 为底物或露光剂的摩尔消光系数; Φ_a 代表 PNA 直接光降解的量子产率, Φ_a = 0.44 [PYR] + 0.00028 [PYR] 表示反应体系中吡啶的浓度; Φ_s 代表底物的量子产率. 结果表明, 噻草酮在 pH 值为 7 的条件下, 量子产率为 0.01.

3.5 噻草酮在各个季节不同纬度下半衰期的预测

通过 3.4 节计算出的噻草酮直接光解的量子产率, 根据公式 (3) 可预测出在各个季节、不同纬度下噻草酮直接光解的半衰期 (t_{1/2}):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\phi_{\text{MT}} \sum_\lambda (\epsilon_\lambda L_\lambda)_{\text{MT}}} \tag{3}$$

式中, L_λ 表示在波长 λ 处太阳光强度. 图 4 所示为噻草酮在不同季节和纬度下 (pH = 7) 的直接光降

解半衰期. 结果显示, 在 50°N 的冬季, 噻草酮半衰期最大, 为 1.09 d 在 20°N 的夏季, 噻草酮半衰期最小, 为 0.083 d 北京处于北纬 39°54', 所以根据公式 (3), 按照 40°N 计算, 噻草酮在春、夏、秋、冬的半衰期分别为 1.44、1.08、2.58 和 5.10 h 本研究在 2008 年 9 月 8 日~9 月 25 日期间, 在北京对噻草酮进行室外太阳光降解的秋季实验, 得出噻草酮的直接光降解半衰期为 2.98 h 研究结果表明, 理论值与实验值接近. 由于噻草酮在太阳光照下易光解失效, 因此宜选择在阴天或晴天的傍晚施药, 而不宜在强光辐射的中午施用.

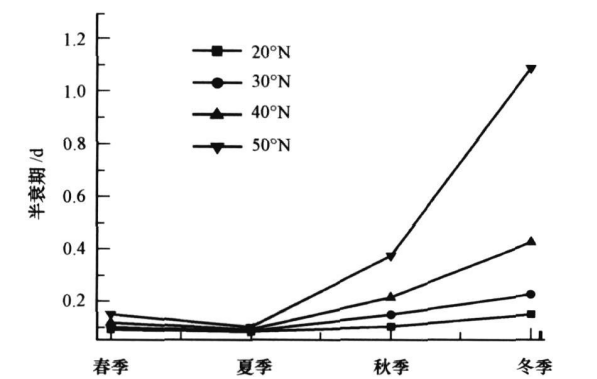


图 4 噻草酮在不同季节和纬度下直接光降解半衰期的预测 (pH = 7)

Fig 4 Half-lives for direct photolysis of Metribuzin in water at varying season and latitude (pH = 7)

4 讨论 (Discussion)

4.1 光敏剂对噻草酮间接光解的影响

从图 3 可以看出, 腐殖酸对噻草酮具有明显抑制作用, 这可能是由于腐殖酸的光屏蔽效应造成的. 腐殖酸是天然水体中最主要的有机物之一, 环境浓度可达 0.3~30 mg L⁻¹ (以 C 计) (Lam *et al.*, 2003), 在溶解有机质 (DOM) 中所占比重更高可达 90% (Corin *et al.*, 1996). 同时, 腐殖酸含有大量具有光化学活性的苯环和羧基等发色团, 太阳光辐射下会产生激发态分子 (HA^{*}) 以及一系列活性氧类物质 (ROS), 如 ⁵OH (Vaughan *et al.*, 1998) 和 ¹O₂ (Frimm *et al.*, 1987) 等, 它们可能会促进噻草酮的光降解. 同时, 光辐射下腐殖酸自身与噻草酮竞争吸收可见光具有光屏蔽效应. 在本实验中, 腐殖酸的光屏蔽作用大于光促进作用, 它明显地抑制噻草酮的光降解. 而 NO₃⁻ 在太阳光作用下会光解产生 ⁵OH, 从而使得有机物发生降解. 根据图 3 所

示, NO₃⁻ 对噻草酮光解基本没有影响, 这可能是由于体系中噻草酮与 NO₃⁻ 竞争吸收可见光, 从而减少了 ⁵OH 的产生量所造成. 另一方面, 在本研究体系中, 噻草酮的直接光解占主导作用, 与噻草酮直接光降解相比, ⁵OH 氧化降解噻草酮的贡献可能相对较小. Fe³⁺ 对噻草酮光降解基本没有影响, 这可能是由于在 pH = 7 时, 体系中 Fe³⁺ 主要以沉淀的形态存在, 而不再以具有光化学活性的 Fe(OH)²⁺ 形态存在 (Wu *et al.*, 2000). 在溶液 pH < 5.0 时, Fe(OH)²⁺ 在可见光作用下会产生 Fe²⁺ 和 ⁵OH, 进而氧化有机污染物.

4.2 ⁵OH 和 ¹O₂ 对噻草酮氧化作用

通过对噻草酮与 ⁵OH 及 ¹O₂ 反应速率常数的测定, 证实 ¹O₂ 对噻草酮基本没有氧化作用, 而作为一种非选择性强氧化剂, ⁵OH 能间接氧化噻草酮. 在天然水环境中, ⁵OH 最大浓度大约为 10⁻¹⁵ mol L⁻¹ (Bough *et al.*, 1995). 因此, 噻草酮与 ⁵OH 反应的最小半衰期为 68 h (见表 1). 噻草酮被 ⁵OH 氧化降解的最小半衰期远远大于噻草酮直接光降解的半衰期 (按 40°N 计算). 所以, 在天然水体中, ⁵OH 和 ¹O₂ 对噻草酮间接氧化作用很小, 噻草酮直接光降解占主导作用.

表 1 噻草酮与 ⁵OH, ¹O₂ 光化学反应半衰期及其直接光解半衰期

Table 1 Environmental half-lives based on various photochemical pathways including reaction with ⁵OH and ¹O₂ and direct photolysis

化合物	$t_{1/2} / \text{h}^1)$		直接光降解	
	$[^1\text{O}_2] = 1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$	$[\text{OH}] = 1 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{h}^2)$	
			夏季	冬季
Metribuzin	—	68	1.08	5.1

注: 1) 与天然水体中最大羟基自由基和单线态浓度 (Cooper *et al.*, 1989) 反应时噻草酮最小的半衰期; 2) 根据直接光解量子产率预测噻草酮在 40°N 下直接光降解的半衰期.

5 结论 (Conclusions)

1) 噻草酮在波长大于 300 nm 可见光的辐射下发生直接光降解, 其反应速率随着 pH 值升高而降低. 在 pH = 7 条件下, 腐殖酸所导致的光屏蔽效应会抑制噻草酮的光解速率. 同时, NO₃⁻ 和 Fe³⁺ 离子对噻草酮的光降解基本没有影响, 说明噻草酮的直接光解起主导作用.

2) 噻草酮与与单线态氧反应速率常数为 0 与 ⁵OH 反应速率常数为 5.7 × 10⁹ mol⁻¹ L⁻¹ s⁻¹. 同时, 噻草酮在天然水环境中被 ⁵OH 氧化降解最小半衰

期为 68 h 远远大于其直接光降解半衰期, 进一步证实了在太阳光作用下, 噻草酮的直接光降解占主导地位。

3) 根据噻草酮直接光解的量子产率 ($\Phi = 0.01$), 可推断出噻草酮在不同纬度和季节的直接光降解半衰期预测值。同时, 秋季室外太阳光降解噻草酮实验验证了预测值的准确性。

责任作者简介: 胡春, 女, 研究员, 博士生导师。从事开发研制用于水质净化的催化材料和吸附材料; 多相催化高级氧化水污染控制技术的基础与应用的研究。E-mail: huchun@ices.ac.cn

参考文献 (References):

- Andreozzi R, Caprio V, Cinglia C, *et al*. 2004. Antibiotics in the environment occurrence in Italian STPs fate, and preliminary assessment on algal toxicity of an oxycillin [J]. *Environmental Science & Technology*, 38 (24): 6832—6838
- Blough N V, Zepp R G. 1995. Reactive oxygen species in natural waters // Foote C S, Valentine J S. *Active Oxygen in Chemistry* [M]. New York: Chapman & Hall, 280—333
- Boreen A L, A mold W A, McNeill K. 2003. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review [J]. *Aquatic Sciences*, 65 (4): 320—341
- Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al*. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\bullet}\text{OH}/^{\bullet}\text{O}^-$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17: 513—886
- Cooper W J, Zika R G, Petasie R G, *et al*. 1989. Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: Major reactive species [J]. *Advances in Chemistry Series*, 219: 333—362
- Corin N, Backlund P, Kuubaara M. 1996. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters [J]. *Chemosphere*, 33 (2): 245—255
- Dulin D, Mill T. 1982. Development and evaluation of sunlight actinometers [J]. *Environmental Science & Technology*, 16: 815—820
- Frimmel F H, Bauer H, Putzien J, *et al*. 1987. Laser flash photolysis of dissolved aquatic humic material and the sensitized production of singlet oxygen [J]. *Environmental Science & Technology*, 21 (6): 541—545
- Haag W R, Hoign J. 1986. Singlet oxygen in surface waters: 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 20 (4): 341—348
- Herrmann M, Parkar H, Korte F. 1982. Ein Beitrag zur photoinduzierten Desaminierung substituierter 1,2,4-Triazinone [J]. *Z Naturforsch*, 37b: 117—118
- Kolp D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al*. 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. Streams, 1999—2000: A National Reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 36 (6): 1202—1211
- Lam M W, Taniuco K, Mabury S A. 2003. Photofate: A new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 37 (5): 899—907
- Latch D E, Stender B L, Packer J L, *et al*. 2003. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: cimetidine and ranitidine [J]. *Environmental Science & Technology*, 37: 3342—3350
- Lawrence J R, Eklund M, Sonzogni W C. 1993. Metribuzin and metabolites in Wisconsin (U. S. A.) well water [J]. *Water Research*, 27 (8): 1263—1268
- Lin A Y C, Reinhard M. 2005. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (6): 1303—1309
- Oka H, Ika i Y, Kawanura N, *et al*. 1989. Photodecomposition products of tetracycline in aqueous solution [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37 (1): 226—231
- Vaughan P P, Blough N V. 1998. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 32 (19): 2947—2953
- Vialton D, Richard C. 2002. Phototransformation of aromatic pollutants in solar light: photolysis versus photosensitized reactions under natural water conditions [J]. *Aquatic Sciences*, 64: 207—215
- Wu F, Deng N S. 2000. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compound: A minireview [J]. *Chemosphere*, 41 (8): 1137—1147
- 张宗炳. 1987. 杀虫药剂的分子毒理学 [M]. 北京: 农业出版社, 1
- Zhang Z B. 1987. Molecular Poison of Insecticide [M]. Beijing: Agriculture Publishing House, 1 (in Chinese)