

2 4-D 丁酯在土壤中的吸附与迁移

贾 娜¹ 郑尊涛² 施海燕¹ 王鸣华^{1*}

(1. 南京农业大学植物保护学院, 南京, 210095; 农业部农药检定所, 北京, 100026)

2 4-D 丁酯(2 4-D butylate) 是苯氧羧酸酯类选择性除草剂, 有内吸传导作用, 主要防除禾本科作物田中双子叶杂草. 研究 2 4-D 丁酯在土壤中的吸附和移动性是评价其对土壤环境安全性的重要内容之一. 关于 2 4-D 及其类似物的吸附、淋溶、水解和光解等环境行为研究有过一些报道, Richard G Z 等^[1]研究了 2 4-D 丁酯的水解特性, 而关于 2 4-D 丁酯的土壤吸附和迁移研究目前尚未见报道.

本文建立了水和土壤中 2 4-D 丁酯的气相色谱(GC-ECD) 分析方法, 研究了 2 4-D 丁酯在不同地区的 3 种土壤中的吸附和迁移特性, 从而为其在土壤环境中的安全性评价及其合理使用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

2 4-D 丁酯标准品(94. 85%); 石油醚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 正己烷(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙腈(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司).

Agilent7890N 气相色谱仪(GC-ECD) (美国 Agilent 科技有限公司); R-200 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司); TDL-40B 台式离心机(上海安亭科学仪器厂); ZHWY-2102 恒温培养振荡器(上海智城分析仪器有限公司); CQ25-12D 超声波清洗机(宁波江南仪器厂).

1.2 水和土壤中 2 4-D 丁酯的提取与测定

水样: 量取 100 mL 水样置于 250 mL 分液漏斗中, 加 5 gNaCl, 30 mL 石油醚振荡提取重复 2 次, 合并有机相过无水硫酸钠后浓缩 2 mL 正己烷定容, GC(ECD) 检测.

土壤样品: 土壤理化性质见表 1. 称取 10. 0 g 土壤样品于离心管中, 加入 10 μ L 10 mol $\cdot$ L⁻¹ 的 HCl, 30 mL 乙腈, 超声提取 10 min, 4000 r $\cdot$ min⁻¹ 离心 10 min, 倾出上清液浓缩 2 mL 正己烷定容.

表 1 供试土壤的理化性质

土壤类型	质地	有机质含量/%	pH	阳离子代换量/(cmol $\cdot$ kg ⁻¹)
江西红土	砂土	0. 64	4. 7	9. 82
南京棕土	壤土	1. 27	7. 2	17. 13
黑龙江黑土	粘土	2. 23	5. 1	19. 56

1.3 土壤吸附试验

称取 10. 0 g 土壤样品于 250 mL 三角瓶中, 按一定水土比加入含不同浓度 2 4-D 丁酯的 0. 01 mol $\cdot$ L⁻¹ CaCl₂ 水溶液, 瓶口塞紧, 置于恒温振荡器上于(25 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C 下振荡 24 h 后 4000 r $\cdot$ min⁻¹ 离心 10 min, 提取并检测上清液中 2 4-D 丁酯浓度. 根据土壤吸附前后水溶液中 2 4-D 丁酯浓度的变化和土壤的质量计算土壤对 2 4-D 丁酯的吸附浓度 C_s .

$$C_s = X/M = (C_0 - C_e) V/M$$

式中 X 为土壤吸附农药量(mg) C_0 为初始浓度(mg $\cdot$ L⁻¹) C_e 为平衡浓度(mg $\cdot$ L⁻¹) V 为液体体积(L) M 为土壤质量(mg).

1.4 2 4-D 丁酯土壤迁移试验

称取 10. 0 g 土样, 加一定量的蒸馏水调成泥浆倒在玻璃板上, 涂布均匀, 厚度约 0. 75 mm, 室温下晾干. 2 4-D 丁酯点在土壤薄板下端 2 cm 处, 待溶剂挥发后将薄板倾斜度约为 30 $^{\circ}$, 板端没水 0. 5 cm 左右, 放入展开缸中蒸馏水展开. 当展开剂距薄板前沿 2cm 处时, 取出薄板在室温下干燥 24 h, 再按 2 cm 的间隔分段截取薄层板土壤分析测定. 根据各段土壤中的农药含量及在薄板上的分布, 计算比移值(R_f).

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与最小检出量

在 0. 05—10 mg $\cdot$ L⁻¹ 范围内 2 4-D 丁酯峰面积和浓度间呈良好的线性关系, 线性回归方程: $y = 33371x - 7189. 8$, 相

2011 年 3 月 21 日收稿.

* 通讯联系人, Tel: 025-84395479; E-mail: wangmha@ njau. edu. cn

关系数 $r=0.9974$,满足定量分析的要求. 按 3 倍信噪比计算 2,4-D 丁酯的最小检出量是 0.0002 ng.

2.2 方法的准确度及精密度

水样中添加 0.005—0.1 mg·L⁻¹ 2,4-滴丁酯 ,平均回收率是 100.63% ,变异系数 1.30% ;土壤中添加 0.01、0.1 mg·kg⁻¹ 2,4-滴丁酯 ,平均回收率为 102.15% ,变异系数 4.99% ;2,4-滴丁酯在水中的最低检测浓度为0.005 mg·L⁻¹ ;土壤中的最低检测浓度为 0.01 mg·kg⁻¹ . 满足农药残留分析要求.

2.3 2,4-D 丁酯在土壤中的吸附与吸附等级

供试土壤中添加不同浓度的 2,4-D 丁酯进行吸附试验 ,结果见表 2. 结果表明土壤吸附 2,4-D 丁酯的浓度 C_s 与溶液平衡浓度 C_e 有较好的相关性 R^2 均在 0.95 以上 ,符合 Freundlich 方程 $C_s = K_d \cdot C_e^{1/n}$ (K_d 为土壤吸附常数) . 根据吸附常数 K_d 值的大小将农药在土壤中的吸附性分为 5 个等级 ,2,4-D 丁酯在粘土中的 K_d 值为 5.90 ,属于较难吸附等级 ,在壤土和砂土中的 K_d 值均小于 5 ,属于难吸附等级.

吸附等温线通常有 4 种类型 ,包括 S、L、H、C 型. 2,4-D 丁酯在粘土和壤土上的吸附等温线呈 L 型 ,表明在较低浓度下 2,4-D 丁酯与土壤的亲合力比与水的亲合力要强 ,而随着浓度的增加 ,与土壤的亲合力降低 ,吸附减弱^[2] ;2,4-D 丁酯在砂土上的吸附等温线呈 S 型 ,表明水分子和农药分子在土壤表面竞争吸附位点^[3] ,低浓度时 ,2,4-D 丁酯与土壤亲合力比与水的亲合力弱 ,随着浓度的增加 ,与土壤亲合力增加 ,吸附增加. 由此可见 ,不同土壤对 2,4-D 丁酯的吸附机理存在差异 ,这与土壤理化性质和吸附过程的不同有关.

表 2 2,4-D 丁酯在 3 种土壤中的吸附线性方程和参数(25 ℃)

土壤类型	Freundlich 方程	吸附常数 K_d	R^2	$\Delta G/(kJ\cdot mol^{-1})$
粘土	$C_s = 5.8956 \cdot C_e^{0.8010}$	5.90	0.9636	-13.82
壤土	$C_s = 1.7266 \cdot C_e^{0.9261}$	1.73	0.9562	-12.18
砂土	$C_s = 0.9553 \cdot C_e^{1.0541}$	0.96	0.9968	-12.40

2.4 不同土壤对 2,4-D 丁酯的吸附及吸附机制

K_d 值越大土壤吸附能力越强 ,3 种土壤对 2,4-D 丁酯吸附能力的强弱顺序为: 粘土 > 壤土 > 砂土 , K_d 值与有机质含量呈正相关 ,线性方程: $y=0.2912x+0.5462$,相关系数 $r=0.9666$,随着有机质含量的增加 ,土壤对 2,4-D 丁酯的吸附能力增强 ,这可能是因为当有机质含量增加时其吸附位也相应增加 ,从而增大对农药的吸附.

土壤吸附自由能(ΔG) 的大小是反映土壤吸附特性的重要参数. 根据其大小可以推断土壤吸附的机制 ,当土壤吸附自由能绝对值小于 41.84 kJ·mol⁻¹ 时为物理吸附 ,反之为化学吸附^[4] . 参照文献[4] 计算 2,4-D 丁酯在砂土、壤土和粘土中的吸附自由能见表 2 ,绝对值均小于 41.84 kJ·mol⁻¹ ,表明 2,4-D 丁酯在土壤中的吸附属于物理吸附 ,吸附是可逆的 , ΔG 为负值 ,说明吸附为自发过程^[5] ,降低温度有利于吸附作用的进行. 根据 Von Oepen^[6] 等测定的各种作用力所引起的吸附热范围 ,推断 2,4-D 丁酯在 3 种土壤上的吸附可能存在氢键、偶极键力、范德华力和疏水键力 ,而不存在化学键吸附作用.

2.5 2,4-D 丁酯在土壤中的移动性

2,4-D 丁酯在粘土、壤土和砂土中的移动性指标(比移值) R_f 值分别为 0.19、0.45 和 0.56 ,参照《化学农药环境安全性评价试验准则》 ,分属于第Ⅳ、第Ⅲ、第Ⅲ等级 ,即 2,4-D 丁酯属于在粘土中不易移动、在壤土和砂土中中等移动的农药品种.

3 结论

建立了水和土壤中 2,4-D 丁酯气相色谱(GC-ECD) 分析方法 ,准确度、灵敏度、精密度均达到残留分析要求. 2,4-D 丁酯在粘土中属于较难吸附等级 ,在壤土和砂土中属于难吸附等级. 随着土壤有机质含量的增加 ,2,4-D 丁酯在 3 种土壤中的吸附常数 K_d 增大 ,吸附增强; 2,4-D 丁酯在土壤中的吸附属于物理吸附. 2,4-D 丁酯在粘土中不易移动 ,在壤土和砂土中中等移动. 2,4-D 丁酯随土壤有机质含量的增加 ,移动性减弱.

参 考 文 献

[1] Richard G Z , Wolfe N L , John A G , et al. Dynamics of 2,4-D esters in surface waters hydrolysis , photolysis , and vaporization[J]. Environ Sci Technol , 1975 , 9: 1144-1150

[2] Giles C H , MacEwan T H , Nakhwa S N , et al. Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms , and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measure of specific surface areas of solids[J]. J Chem Soc , 1960 , 111 (10) : 3973-3993

[3] Calvet R. Adsorption of organic chemicals in soil[J]. Environ Health Perspect , 1989 , 83: 145-177

[4] 李界秋 , 黎晓峰 , 沈方科 , 等. 毒死蜱在土壤中的环境行为研究[J]. 中国农学通报 2007 23(1) : 168-171

[5] Pionker H B , Glotfelty D E , Lucas A D. Pesticide contamination of groundwater in the mahatango greek watershed [J]. J Environ Qual , 1988 , 17(1) : 76-84

[6] Von Oepen B , Kordel W , Kleln W. Sorption of non-polar and polar compounds to soils: process , measurements and experience with the applicability of the modified OECD guidelines [J]. Chemosphere , 1991 , 22(2) : 285-304