

恶唑菌酮在土壤中的移动性研究

杨仁斌¹, 李彦文², 郭正元¹, 赵卫星¹

(1.湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128; 2.暨南大学环境工程系, 广东 广州 510630)

摘要:采用土壤薄层层析法研究了杀菌剂恶唑菌酮在土壤中的移动性以及表面活性剂对其移动性的影响。结果表明,在不同性质的土壤中恶唑菌酮的相对移动值 R_f 在 0.089~0.141 之间。恶唑菌酮土壤中移动性的差异主要与土壤有机质和粘粒含量有关,它们之间呈显著的负相关性。通过供试的 3 种表面活性剂发现,表面活性剂影响恶唑菌酮的移动性主要取决于表面活性剂的临界胶束浓度,在低于表面活性剂临界胶束浓度中恶唑菌酮的移动性受到抑制,而在高于临界胶束浓度下恶唑菌酮的移动性明显增大。恶唑菌酮在表面活性剂中移动性的变化是恶唑菌酮和土壤表面吸附位、表面活性剂分子、胶束之间相互作用的结果。

关键词:恶唑菌酮; 迁移性; 土壤; 表面活性剂

中图分类号:S482.26,X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)04-0708-04

Studies on Mobility of Famoxadone in Several Soils

YANG Ren-bin¹, LI Yan-wen², GUO Zheng-yuan¹, ZHAO Wei-xing¹

(1.Hunan Agro-Protection Institute of Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Environment Engineering Department of Jinan University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: Laboratory studies using soil thin layer chromatography were conducted to determine mobility of famoxadone (3-anilino-5-methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-1,3-oxazolidine-2,4-dione) in selected soils. The observed R_f values- the mobility parameter for famoxadone were from 0.089 (river tidal soil) to 0.141(brown sandy mud soil) in five representative soils of Hunan Province including river tidal soil, red earth soil, purple mud soil, gray mud soil, brown sandy mud soil. Linear regression analysis indicated that soil organic matter content and clay mineral content were the most important contributors to the mobility of famoadone in soil. The effect of three different surfactants- sodium dodecylbenzene sulphonate(anionic, cetyltrimethyl ammonium bromide(cationic)and Tween-80 (non-ionic) on the mobility of famoxadone were also studied by the technology above. Surfactants can affect the movement of famoxadone in soil. The most important parameter of a surfactant to mobilize famoxadone was the critical micelle concentration (CMC).Results indicated that the application of surfactants with a concentration of 2CMC resulted in a significant promotion in mobility of famoxadone in red earth soil ,the R_f values were 0.379 (SDBS), 0.315(CTAB), 0.273 (T-80), respectively; while the surfactants concentration of 0.2CMC and 0.5CMC restrained famoxadone to transfer, the R_f value decreased. The modifications on R_f values caused by three different surfactants were similar. The changing mobility of famoxadone under surfactant solution was due to the results of interactions between famoxadone molecule, adsorption site of soil surface, surfactant molecule and surfactant micelle.

Keywords: famoxadone; mobility; soil; surfactant

农药在土壤环境中的移动性是农药环境安全性评价的重要内容。在土壤和地下水资源污染日益加剧的今天,研究农药在土壤中的吸附、迁移行为对于了解农药在土壤等环境中的转归和环境安全性评价具

有重要意义;对农药在土壤中淋溶迁移影响因素的研究,为防止土壤污染并为污染修复提供重要的参考依据。

农药在土壤中迁移的研究方法有土壤薄层层析法、柱淋洗法、原状土柱渗漏法等,土壤薄层层析法是实验室常用的获得农药淋溶数据的指定方法^[1]。

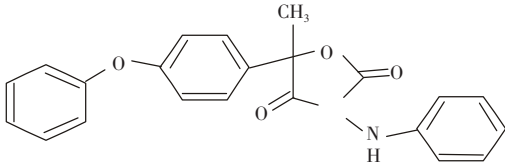
恶唑菌酮是一种新型高效、广谱性的杀真菌剂,用于防治多种果树和蔬菜病害,属于恶唑烷二酮类

收稿日期:2004-11-22

基金项目:农业部资助项目(20030003)

作者简介:杨仁斌(1948—),男,湖南株洲人,教授,博导,主要研究方向为环境污染物检测与治理。E-mail:edou6033@163.com

(oxazolidinedione)化合物,英文通用名为 famoxadone, 化学名称为:3-苯胺基-5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-1,3-恶唑烷-2,4-二酮(IUPAC)。结构式为:



本文主要研究了恶唑菌酮在几种不同土壤中的移动性以及表面活性剂对其移动性的影响。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪 (带 ECD 检测器, Chemstations 化学工作站, 美国 Agilent 公司), LD4-2 型离心机 (北京医用离心机厂), SHZ-2AS 型恒温振

荡器 (江苏环保仪器厂), RE-52A 型旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂), 500 μ L 移液枪 (上海精科仪器厂), 玻璃层析缸, 玻璃层析板 20 cm $\times$ 10 cm, 薄层涂布器。

丙酮(AR, 湖南师大试剂厂), 甲苯(AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司)。

供试农药:恶唑菌酮 99.6%, 杜邦农化提供。

1.2 试验用土壤制备

土壤样品采自 0~20 cm 的耕层土壤, 去杂、风干, 过 100 目筛, 备用。测定土壤理化性质^[2,3], 见表 1。

1.3 试验用表面活性剂

迁移影响试验选用阴离子、阳离子、非离子 3 种表面活性剂, 将表面活性剂溶于蒸馏水中, 配成不同浓度的表面活性剂使用溶液。层析试验以表面活性剂水溶液为展开剂, 红黄泥为吸附剂。表面活性剂性质见表 2。

表 1 供试土壤基本性质
Table 1 Physical and chemical properties of the soil tested

编号	土壤名称	采样地点	pH	有机质 /g $\cdot$ kg ⁻¹	阳离子交换量 /cmol $\cdot$ kg ⁻¹	机械组成/%		
						砂粒	粉粒	粘粒
1	河潮土	湖南农大果树基地	4.62	36.8	11.4	21.3	25.8	45.2
2	红黄泥	长沙县琅梨	4.80	28.3	8.7	33.1	27.0	29.1
3	紫泥田	长沙县黄花	5.33	29.6	9.9	30.1	35.4	20.8
4	灰泥田	祁阳	7.84	14.3	12.8	15.3	60.3	12.8
5	麻砂泥	长沙县金井	6.32	9.1	9.85	52.7	25.4	8.9

表 2 3 种表面活性剂的性质
Table 2 Chemical parameters of 3 surfactants used in the study

名称	化学分子式	分子量	CMC/mg $\cdot$ L ⁻¹
十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	348.48	552
十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364.45	328
吐温 80 (Tween 80)	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₅	1309.7	40

1.4 方法

1.4.1 土壤薄板的制备

准确称取 10 g 备用土, 加入蒸馏水调成稀泥浆, 均匀涂布于玻璃板上, 室温下风干, 土壤厚度保持在 0.5~0.75 mm 左右, 在室温下放置风干, 待用。

1.4.2 点样与展开

准确移取 300 μ g $\cdot$ mL⁻¹ 的恶唑菌酮样品 0.1 mL, 在距玻璃板下端边缘 2 cm 点样, 待溶剂挥发后, 将点好样的薄板倾斜于展开缸中, 展开剂分别为蒸馏水、不同浓度的 SDBS、CTAB、Tween80 水溶液。保持玻板倾斜角为 30°, 以防止下端土壤薄层浸水后脱落。展开剂到达前沿后取出, 室温下平放至干燥。

1.4.3 样品处理与分析

自点样线开始, 每 2 cm 为一段进行分割, 刮下薄层土壤, 按顺序编号。土壤样品用 10 mL 丙酮振荡提取 1 h, 在 3 000 r $\cdot$ min⁻¹ 下离心 5 min, 收集上清液, 浓缩至近干, 甲苯定容, 用气相色谱(ECD)测定。

色谱条件: HP-5 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.35 mm i.d. $\times$ 0.25 μ m), Ni⁶³ 电子捕获检测器, 进样口温度 300 $^{\circ}$ C, 柱温 290 $^{\circ}$ C, 检测器温度 300 $^{\circ}$ C, 载气为高纯氮, 载气流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹, 尾吹 50 mL $\cdot$ min⁻¹, 分流比 1:10, 恶唑菌酮保留时间约为 2.54 min, 根据外标(峰面积)-标准曲线法定量。恶唑菌酮色谱图见图 1。

1.4.4 R_f 值计算

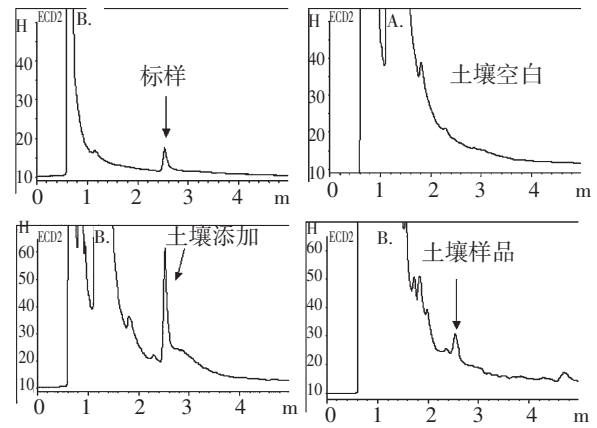


图 1 恶唑菌酮色谱图

Figure 1 Chromatograms of famoxadone

农药在薄板上的平均移动距离($\bar{Z}_p$)与溶剂前沿(Z_w)的比值即为 R_f 值,数据见表 3。

其中,平均移动距离 $\bar{Z}_p=\sum_{i=1}^i Z_i M_i / \sum_{i=1}^i M_i$,

因此 $R_f=\bar{Z}_p/Z_w=\sum_{i=1}^i Z_i M_i / Z_w \sum_{i=1}^i M_i$

式中: i 为土壤薄板(起始线到前沿线)分割段数; Z_i 为第 i 段到原点的平均距离,cm; M_i 为第 i 段农药的分布含量,μg。

表 3 农药移动性能分级^[4]

Table 3 Mobility classification of the pesticides		
级别	R_f 值	移动性
1	0~0.09	很弱
2	0.10~0.34	弱
3	0.35~0.64	中等
4	0.65~0.89	强
5	0.90~1.00	很强

2 结果与讨论

2.1 恶唑菌酮在不同土壤薄板上的分布

表 4 恶唑菌酮在不同土壤中的层析结果(μg)

Table 4 Thin-layer chromatographic data of famoxadone in different soils(μg)					
土壤薄层分段/cm	河潮土	红黄泥	紫泥田	灰泥田	麻砂泥
0~2	25.81	23.39	25.28	23.45	21.17
2~4	0.93	1.68	2.28	2.14	2.34
4~6	0.05	0.45	0.37	0.47	1.58
6~8	ND	0.21	0.23	0.36	0.75
8~10	ND	ND	0.11	0.08	0.33
10~12	ND	ND	ND	ND	ND
R_f 值	0.089	0.104	0.11	0.115	0.141

注:ND 表示未检出。

恶唑菌酮属非离子型疏水型有机农药,在上述供试土壤中的相对移动系数 R_f 依次为 $1<2<3<4<5$, R_f 值在 0.089~0.141 之间,这种差异的存在与土壤性质有一定的关系,见表 4。将土壤相对移动值 R_f 与土壤的有机质含量、pH 值、阳离子交换量和土壤颗粒分布等数值进行单因子回归分析,结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,有机质含量与粘粒含量对恶唑菌酮在土壤中的移动性影响最为显著,是负相关因子。这可能是由于有机质含量高,土壤中能与恶唑菌酮发生键合的官能团越多,吸附也就越强烈,迁移性就越弱;而粘粒含量高,土壤的颗粒较小,比表面积大,拥有更多的活性吸附点位吸附恶唑菌酮,因而恶唑菌酮的移动性也就表现为更弱。这与 Crizanto 和 Sanchez-Martin^[5,6] 等的研究结果一致。

2.2 表面活性剂对恶唑菌酮迁移性的影响

用阴离子、阳离子和非离子表面活性剂的水溶液为展开剂,红黄泥为吸附剂,测定恶唑菌酮相对移动值。表面活性剂水溶液采用低于、等于和高于临界胶束浓度(CMC)。试验结果见表 6。

结果表明,表面活性剂影响恶唑菌酮在土壤中的吸附。与蒸馏水为展开剂相比,恶唑菌酮的移动性在等于和高于 CMC 时下均有提高,在大于 CMC 时有大幅提高;在低于 CMC 时恶唑菌酮的移动性受到抑制。

表面活性剂对恶唑菌酮移动性的影响是一个复杂过程。当表面活性剂的浓度低于 CMC 时,表面活性剂未形成胶束,以单体分子形式存在于溶液中^[7],它会与恶唑菌酮在土壤表面争夺活性吸附点,同时土壤的亲水晶格在吸附了表面活性剂后转化为疏水状态^[8],反过来又会吸附恶唑菌酮,会增加恶唑菌酮在土壤上的吸附,抑制它的移动。

由于土壤胶体带负电荷,加入阴离子表面活性剂后,由于同性相斥,土壤表面难以吸附阴离子表面活性剂,因此土壤表面的活性吸附点位可能更易吸附恶

表 5 恶唑菌酮相对移动系数 R_f 与土壤性质间的关系

土壤性质	相关方程($y=ax+b$)	相关系数(r^2)
有机质含量/%	$y = -0.017\ 2x + 0.158$	0.893 2
pH	$y = 0.008\ 1x + 0.064\ 8$	0.321 7
阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$y = -0.001\ 7x + 0.129\ 5$	0.019 9
砂粒/%	$y = 0.001x + 0.082\ 3$	0.528 5
粉粒/%	$y = -0.000\ 08x + 0.109$	0.364 8
粘粒/%	$y = -0.001\ 2x + 0.139\ 5$	0.815 4

表 6 不同表面活性剂为展开剂下的移动性(R_f 值)
Table 6 Effects of different surfactants on mobility of famoxadone (R_f value)

表面活性剂类型	0.2CMC	0.5 CMC	1 CMC	2 CMC
SDBS	0.086	0.087	0.126	0.379
CTAB	0.075	0.070	0.135	0.315
Tween 80	0.090	0.089	0.124	0.273

唑菌酮;而阳离子表面活性剂中的阳离子会与土壤的阳离子进行交换,表现为表面活性剂被土壤吸附,这时表面活性剂中的非极性亲油基团会与恶唑菌酮的疏水集团键合吸附恶唑菌酮^[9,10];上述这些作用都会使恶唑菌酮的移动性下降。

当表面活性剂浓度达到或高于临界胶束浓度时,表面活性剂形成了胶束,被土壤吸附的恶唑菌酮会在表面活性剂的胶束中分配,有利于处于吸附态的憎水性有机污染物的解吸,并进入土壤的溶液相;此外高浓度的表面活性剂中存在的大量胶束,对土壤有机质也有增溶作用,使得土壤团粒表面和内部有机质溶出再进入溶液相,会大大降低土壤对憎水性有机物的吸附能力^[11,12],表面活性剂的增溶作用使得憎水性有机物在高于 CMC 浓度时的移动性大大增强。

3 结论

采用土壤薄层层析方法研究恶唑菌酮的迁移行为发现:恶唑菌酮是一种移动性较弱的农药,它的移动性与土壤有机质含量和土壤粘粒含量存在负相关性。表面活性剂的存在对恶唑菌酮的迁移性产生了影响,表面活性剂的种类和浓度不同对恶唑菌酮的影响

方式不尽相同,应具体分析潜在的污染。

参考文献:

[1] 蔡道基,龚瑞忠.化学农药环境安全评价试验准则[Z].北京:国家环保总局,1989.

[2] 南京农学院.土壤农化分析[M].北京:农业出版社,1980.

[3] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1980.

[4] Helling C S, Turner B C. Pesticide mobility: determined by soil thin-layer chromatography[J]. *Science*,1968,192:562-563.

[5] Arienzo M,Crizanto T, Sanchez-Martin M J, Sanchez-Camazano M.Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (14C)diazinon[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1994, (42):1803-1808.

[6] Crisanto T,Sanchez-Martin M J and Sanchez-Camazano M. Mo bility of pesticides in soils[J]. *Toxicology and Environment Chemistry*,1994(45): 97-104.

[7] 赵国玺.表面活性剂作用原理[M].北京:中国轻工业出版社, 2003.

[8] zhang Chunlong,Valsaraj Kalliat T,Constant W David ,et al. Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and super-critical micelle concentrations(CMC)[J]. *Water Research* , 1999,1(33):115-124.

[9] Sanchez-Camazano M, Arienzo M, Sanchez-Martin M J, et al.Effect of different surfactants on the mobility of selected non-ionic pesticides in soil[J]. *Chemosphere*,1995,31(8):3793-3801

[10] Sanchez-Camazano M.Gonzalez-Pozuelo,J.M,etal.Adsorption and mobility of acephate in soils[J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 1994,(29):61-69

[11] 戴树桂,董 亮,王 臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为 [J]. 中国环境科学, 1999,19(5):392-396.

[12] Brickell J L, Keinath T M.The effect of surfactants on the sorption partition coefficients of naphthalene on aquifer soils[J]. *Water Science Technology*,1991,(23):455-463.