

农药土壤光解与 HPTLC 技术的应用

程莹^{1,2}, 汤锋^{1,2*}, 吴存兵^{1,2} (1.安徽农业大学资源与环境学院,安徽合肥 230036; 2.安徽省农产品重点实验室,安徽合肥 230036)

摘要 农药土壤光解是化学农药在土壤环境中消失的重要途径。土壤的非匀质相分布和吸附态分子的特征给农药土壤光解的研究带来很多困难,多年来对农药土壤光解并没有形成一种成熟的方法。HPTLC 技术在研究农药吸附态光解上有很多优点,是一种很好的研究土壤中农药吸附态光化学行为的实验室方法。

关键词 土壤光解;吸附态;HPTLC

中图分类号 S482 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2006)20-5156-01

1 农药土壤光解

农药土壤光解指吸附于土壤固相表面的农药分子在光的作用下,光能直接或间接转移到分子键使分子变为激发态而裂解或转化的现象,是化学农药在土壤环境中消失的重要途径^[1]。土壤是农药直接应用或应用后的主要归宿,农药土壤光解与农药防除有害生物的效果、农药对土壤生态系的影响、环境污染及污染治理有直接的关系。20世纪70年代以前,对农药在土壤中光解的研究主要集中于水、有机溶剂和大气等介质中。70年代初,美国果园农工在喷雾杀虫剂对硫磷时发生连续中毒事故,数年的光解研究揭示,中毒与叶片上和空气中的灰尘有关,因为阳光使吸附在这些灰尘颗粒上的对硫磷转化为毒性更强的对氧磷^[2]。因此,关于农药吸附态光解的研究越来越受到重视,1978年开始美国环保局(EPA)等机构对新农药的注册要求提供土壤光解的信息,以作为其环境安全性评价的重要内容^[3]。

土壤是个非匀质、具有很大比表面积和多变异性的复杂体系。农药分子在土壤颗粒表面和内核以吸附态及结合态存在,这种非匀质相分布和吸附态的分子特征,与处于匀质相的液体或气体的分子特征有很大的不同,给农药土壤光解研究带来很多困难^[4-6]。农药在土壤中的光解比在溶液中慢得多,一般来说只有土壤表层农药能接受光能发生直接光解^[7]。光线在土壤中的穿透深度可能是农药光解速率减慢的重要原因^[8]。土壤颗粒吸附农药分子后发生内部滤光现象,可能是光解速率减慢的另一重要原因^[9]。此外,土壤中可能存在光猝灭物质,费可猝灭光活化的农药分子,也可以减慢农药光解速率^[10]。

2 农药土壤光解的研究方法

由于土壤是组成很复杂的非匀质相体系,存在许多影响农药光解的因素^[11,12],因此解决农药土壤光解方法学上的困难是获得可比较、可重复的试验结果的基础。70年代末联邦德国生态化学研究所发展了用硅胶 G 为农药吸附载体测定吸附态农药光无机化产率的 GSF 方法^[13]。但是该方法需要用标记物,装置也比较复杂,应用受到一定的限制。

不少研究人员应用 Helling¹⁹⁶⁸年发展的土壤薄层法进行农药土壤光解试验。该法是将土壤加水成泥浆在玻板上涂成土壤薄层,在薄层一端定量点滴同位素标记农药溶液,太阳照光后置于一定溶剂中展开以分离光解产物。该法本来是用于测定农药的土壤移动性的,改用作光解研究虽

简便易行,但是泥浆涂在玻板上后土壤的团粒结构不复存在,同时光照下土层干燥,含水量很低,难以合理评价农药的光解速率和光解产物^[14]。

考虑到土壤团粒结构以及土壤粒径大小对农药光解的影响,玻皿法是近年来使用较多的农药土壤光解的试验研究方法。该法是将过一定孔径网筛的具有团粒结构的土壤,按其自然状态置于玻璃培养皿中,于光源下进行光解^[15]。

农药的吸附态光解涉及农药在土壤和大气悬浮固体颗粒物表面的光解具有重要的环境学意义。由于土壤或大气悬浮固体颗粒存在许多影响光解的因素,所以试验可控性低。因此,实验室中可以考虑用高效薄层折色谱(HPTLC)技术模拟土壤吸附态进行农药光解的研究。

3 HPTLC 技术在农药光化学降解研究上的应用

HPTLC 近年来开始运用在农药光化学降解的研究上运用,其对于吸附态光解研究和光解产物的分离鉴定有着高效快速的优点。1995年岳永德用高效薄层析技术进行农药吸附态光解试验,将试验农药直接点样于 10 cm×20 cm 的硅胶 G 高效薄层板一端,照光后直接展开,用薄层扫描仪测定。与 GSF 法相比,该方法不用标记农药,快速高效,可重复性极好,且可直接观察光解产物^[16]。2002年司友斌等应用高效薄层析方法研究了苄嘧磺隆、甲磺隆、氯磺隆、氯嘧磺隆 4 种磺酰脲类除草剂在氙灯与太阳光下的光解动力学,结果表明 4 种除草剂在硅胶 G 表面的降解呈一级动力学反应^[17];2003年徐利用 HPTLC 成功分离出了乙草胺在纯水中的 8 中光解产物^[18]。

随着薄板制备技术的发展,高效薄层的分离效果越来越好。不断更新的技术理论,各种先进的点样、展开、扫描技术,以及一系列联用技术的出现,使得 HPTLC 的灵敏度达到 ng 和 pg 范围,定量测定的精确度和准确度堪比 GC 和 HPLC,但同时又具备这些技术没有的优点。

高效薄层色谱在农药定性定量分析中的优势在于:由于固定相是一次性使用,所以样品预处理简单;在检测过程中由于没有了移动相的干扰,因此可以使用一些敏感的选择性试剂;对分离物质的性质没有太多的限制;溶剂用量少,费用适当,环境影响较小,操作简便等^[19,20]。

应用高效薄层析技术进行农药的吸附态光化学降解,省去了样品提取、净化和浓缩等一系列处理步骤,具有直接快速、经济有效、重复性好和直接分离观察光解产物等优点,是研究土壤中农药吸附态光化学行为的有效手段。

(下转第 5167 页)

作者简介 程莹(1981-),男,安徽安庆人,硕士研究生,研究方向:环境毒理。* 通讯作者。

收稿日期 2006-06-23

(上接第 5156 页)

参考文献

- [1] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 213-214.
- [2] WILLIAM F, JAMES D S, THOMAS D S, et al. Conversion of parathion to paraoxon on soil dusts and clay minerals as affected by ozone and UV light[J]. *J Agric Food Chem*, 1980, 28: 366-371.
- [3] 岳永德, 刘根凤. 农药的环境光化学及其应用[J]. *安徽农业大学学报*, 1995, 22(4): 339-345.
- [4] HEBERT V R, Miller G C. Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces [J]. *J Agric Food Chem*, 1990 (38): 913-918.
- [5] NILLES G P, ZABIK M J. Photochemistry of bioactive compounds, multiphase photodegradation and mass spectral analysis of basagran [J]. *J Agric Food Chem*, 1975, 23: 410-415.
- [6] GOHRE K, MILLER G C. Photochemical generation of singlet oxygen on non-transition-metal oxide surfaces [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1985(81): 793-800.
- [7] TAKAHASHI N, MIKAMI N, YAMADA H, et al. Photodegradation of the pyrethroid insecticide Fenprothrin in water, on soil and on plant foliage[J]. *Pestic Sci*, 1985, 16: 119-131.
- [8] MILLER G C, ZEPP R G. Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment[J]. *Residue Review*, 1983, 85: 89-110.
- [9] YOKLEY R A, GARRISON A A, WEHRY E C, et al. Photochemical transformation of pyrene and benzo [α]pyrene vapor-deposited on eight coal stack ashes[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 86-90.
- [10] HAUTALA R. Surfactant effects on pesticide photochemistry water and soil [M]. Washington, D C: Environmental Protection Agency, 1978.
- [11] ROMERO G E, DIOS M D, MINGORANCE, et al. Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(3): 577-589.
- [12] 岳永德. 土壤粒径对农药在土壤中分布和光解的影响[J]. *安徽农业大学学报*, 1993, 20(4): 309-314.
- [13] PFISTER G. Test guideline to determine the photomineralization of organic substance under simulated tropospheric conditions (GSF-Method). OECD chemicals testing program [J]. *Fresenius Z Anal Chem*, 1983, 314: 751-762.
- [14] CHOUDHURY P, DUREJA P. Studies on photodegradation of chlorimuron-ethyl in soil[J]. *Pestic Sci*, 1997, 51: 201-205.
- [15] DUREJA P. Photodecomposition of monocrotophos in soil, on plant foliage, and in water [J]. *Bulletin of Environ Contaim Toxicol*, 1989, 43: 239-245.
- [16] 岳永德. 高效薄层析进行农药吸附态光解的研究 [J]. *环境科学*, 1995, 16(4): 16-18.
- [17] 司友斌, 岳永德, 汤锋, 等. 磺酰脲类除草剂在硅胶 G 表面的光解 [J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 270-272.
- [18] 徐利. 乙草胺在水中光化学降解机理研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2003.
- [19] SHERMA J. Recent Advances in thin-layer chromatography of pesticides[J]. *J of AOAC International*, 2001, 84(4): 993-999.
- [20] SHERMA J. Thin-layer chromatography in food and agricultural analysis[J]. *Journal of Chromatography*, 2000, 80(8): 129-147.