

Diss. ETH No. 13302

Light-induced transformation of pesticides in soils – some fundamental studies in laboratory model systems

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
MARIANNE ELISABETH BALMER
Dipl. Natw. ETH
born April 25, 1969
citizen of Basel (BS) and Mühleberg (BE)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. René P. Schwarzenbach, examiner
PD Dr. Barbara Sulzberger, co-examiner
Dr. Kai-Uwe Goss, co-examiner
Dr. Richard G. Zepp, co-examiner

Zürich, 1999

Summary

Light-induced transformation on soil is an important degradation pathway for many pesticides and may result in efficiency losses. Although the investigation of light-induced transformations of pollutants on soil surfaces is required by registration authorities, knowledge of mechanisms and of the governing factors is very limited. Light-induced transformation processes are more complex on soil surfaces than in aqueous solutions or suspensions, e.g., in soils transport may affect the overall degradation rate. Hence, the question arises which model systems are suitable for mimicking light-induced processes on soils, and to what extent information obtained from experiments in solutions or suspensions can be applied to processes occurring on soil surfaces.

Degradation processes include photolysis as well as photosensitized transformation, the latter involving, e.g., iron and natural organic matter, which are both abundant in most environmental systems. Photolysis of iron(III) complexes and subsequent thermal reactions are an important source of hydroxyl radicals (HO[•]). In this work the degradation of atrazine – a widely used pesticide – was investigated in iron containing irradiated model systems of increasing complexity, i.e., homogenous aqueous iron/oxalate solutions, aqueous goethite suspensions containing oxalate, and air-dried layers of two soils with different iron content.

In irradiated homogenous iron/oxalate systems, attack by HO[•], produced by photolysis of iron(III)-oxalate complexes and subsequent Fenton reaction, was the only degradation pathway of atrazine. Its transformation rate was strongly dependent upon both, oxalate concentration and pH. The rate of Atrazine depletion increased with increasing oxalate concentration and was found to be maximal at a pH around 4–5. Studies on atrazine transformation in irradiated goethite (α -FeOOH) suspensions containing oxalate indicated that the production of hydroxyl radicals, i.e., the Fenton reaction occurs mainly in solution.

The results from irradiation experiments using air-dried soil layers that were spiked with atrazine as model systems, were difficult to interpret. Although the employed experimental set-up is generally used for official

standard tests, it did not allow the control of temperature and humidity. Furthermore, in such systems light does not penetrate through the whole soil layer and hence, the overall degradation rate may be affected by transport of the compound from the dark into the irradiated zone. Transport is determined by sorption of the compound to the soil, which in turn depends upon both, temperature and humidity. Therefore the observed enhancement of the degradation in irradiated soil layers, compared to dark control could be due to other effects than light-induced transformation. In fact, experiments with atrazine spiked, air-dried goethite (as a model soil component) showed that atrazine was degraded by surface-catalyzed hydrolysis in the dark.

Comparing the experimental results obtained with irradiated soil layers and air-dried goethite with those obtained in the aqueous systems, two main conclusions can be drawn: (i) Aqueous systems – homogeneous or suspensions – are not suited for the investigation of photochemical processes occurring on soil surfaces. (ii) Laboratory methods commonly employed do not allow the systematic investigation of photo-transformations on soils, since important parameters are not controlled and transport processes cannot be separated from photochemical processes.

Therefore a novel conceptual and experimental approach for mimicking light-induced transformations of organic pollutants on solid layers was developed. A theoretical framework designed to understand the combined effects of different processes (i.e., transport and photolysis) is described and an experimental set-up that allows a separate quantification of actual photolysis and diffusive transport processes is presented. p-nitroanisole (PNA) and trifluralin were used as model pollutants and kaolinite as model soil. PNA and trifluralin are (in contrast to atrazine) degraded by photolysis. A mathematical model was used to evaluate photo-degradation experiments, performed on kaolinite layers of various thicknesses, which allowed the determination of the actual photolysis rate constant of PNA and trifluralin. The proposed theoretical and experimental concept contributes to the development of a standardized laboratory method.

Zusammenfassung

Die lichtinduzierte Umwandlung von Pflanzenschutzmitteln auf Bodenoberflächen führt oftmals zu Effizienzeinbussen und kann einen wichtigen Beitrag zum Abbau solcher Verbindungen leisten. Obwohl die Untersuchung dieser fotochemischen Transformationen für die Registrierung neuer Agrochemikalien verlangt wird, ist wenig bekannt über relevante Mechanismen und Einflussgrößen. In Böden sind lichtinduzierte Transformationsprozesse sehr viel komplexer als in wässrigen Lösungen oder Suspensionen, unter anderem weil hier neben den fotochemischen auch Transportprozesse die Abbauraten beeinflussen können. Es stellt sich deshalb die Frage nach sinnvollen Experimentiersystemen und inwiefern Erkenntnisse aus Untersuchungen in Lösungen oder Suspensionen auf fotochemische Vorgänge auf Böden übertragen werden können.

Neben direkter Fotolyse sind in Umweltsystemen auch sensibilisierte fotochemische Transformationsprozesse von Bedeutung. Dabei werden reaktive Spezies gebildet, welche ihrerseits mit den Pestiziden reagieren. Beispielsweise können durch Fotolyse von Eisen(III)-Komplexen mit natürlichem organischem Material und anschließenden thermischen Reaktionen (einschliesslich Fenton-Reaktion) Hydroxylradikale (HO^\bullet) gebildet werden. Atrazin, eines der meist eingesetzten Herbizide, eignet sich besonders für die Untersuchung dieses Prozesses, da in wässrigen Systemen die Reaktion mit HO^\bullet der einzig bekannte Abbauweg ist. In verschiedenen belichteten Modellsystemen, welche unterschiedliche Formen von Eisen enthielten, wurde der Abbau von Atrazin untersucht. Diese in ihrer Komplexität zunehmenden Systeme waren homogene, wässrige Eisen/Oxalat-Lösungen, Goethitsuspensionen mit Oxalat und zwei luftgetrocknete Böden mit unterschiedlichen Eisengehalten.

In belichteten homogenen Eisen/Oxalat-Lösungen wurde die Bildung von HO^\bullet und damit die Abbaurate von Atrazin sowohl durch die Oxalatkonzentration wie auch durch den pH wesentlich beeinflusst. Die Rate nahm mit steigender Oxalatkonzentration zu und erreichte ein Maximum bei pH-Werten zwischen 4 und 5. Die Untersuchungen der Atrazinumwandlung in belichteten Goethitsuspensionen ergaben Hinweise,

dass die Bildung von HO^{\bullet} , die Fenton-Reaktion also, hauptsächlich in Lösung stattfand.

Die Ergebnisse der fotochemischen Experimente mit Bodenschichten waren nicht interpretierbar, obwohl eine Standard-Methode angewendet wurde. Dies hatte vor allem zwei Gründe: (i) Temperatur und Feuchtigkeit der Bodenschichten konnten nicht kontrolliert werden. (ii) Da in diesen Systemen nicht die ganze Schicht dem Licht zugänglich ist, wird die beobachtete Abbaurate auch durch Transportvorgänge von den dunklen in die belichteten Regionen der Schicht beeinflusst. Aufgrund dieser nicht kontrollierbaren Parameter konnten fotochemische und andere Prozesse nicht eindeutig voneinander unterschieden werden. Tatsächlich zeigte sich, dass Atrazin auf luftgetrockneten Modell-Bodenkomponenten (Goethit und Kaolinit) durch oberflächenkatalysierte Hydrolyse auch im Dunkeln umgewandelt wurde.

Der Vergleich von diesen ersten Experimenten mit Bodenschichten, Goethit und Kaolinit mit denjenigen in Lösungen oder Suspensionen lässt zwei wichtige Schlussfolgerungen zu: (i) Wässrige Systeme, Lösungen sowie Suspensionen, können nicht als Modellsysteme für Vorgänge auf Bodenoberflächen verwendet werden. (ii) Die Laborsysteme, welche üblicherweise eingesetzt werden, sind ungenügend für die systematische Untersuchung der fotochemischen Umwandlung von Pestiziden auf Böden.

Daraus ergibt sich die Forderung nach neuen experimentellen Ansätzen zur Untersuchung fotochemischer Vorgänge auf Böden sowie neuen Konzepten zur Dateninterpretation. Ein möglicher Ansatz wird im letzten Teil der Arbeit vorgestellt. Um das Testsystem möglichst stark zu vereinfachen, wurden p-Nitroanisol und Trifluralin als Modellsubstanzen verwendet, die beide im Gegensatz zu Atrazin durch direkte Fotolyse umgewandelt werden. Als Modell-Festphase wurde Kaolinit eingesetzt. Abbauexperimente mit unterschiedlich dicken Kaolinitsschichten wurden durch den Einsatz eines mathematischen Modelles so ausgewertet, dass sich Transport- und fotochemische Prozesse trennen und separat quantifizieren liessen. Der vorgeschlagene Ansatz ist als Beitrag zur Entwicklung eines Standardtestes für die Untersuchung fotochemischer Umwandlung von Pestiziden auf Böden zu verstehen.