

杀扑磷在土壤色谱柱中的迁移及其模型拟合

陶亚奇^{1,2}, 蒋新^{1*}, 卞永荣¹, 杨兴伦¹, 王芳¹

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2. 南京农业大学理学院, 南京 210095)

摘要 基于液相色谱原理, 建立了土壤色谱系统. 在红壤和砂质灰潮土色谱柱中分别对杀扑磷在 3 种不同模拟土壤溶液(分别为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 的混合溶液、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苹果酸和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 的混合溶液) 2 种孔隙水流速度(11.46 和 $22.92 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$) 下的迁移行为进行了实验研究, 获得了示踪剂 Cl^- 和杀扑磷的穿透曲线(BTCs). 通过 CXTFIT2.1 软件, 用局部平衡(LEA)对流-扩散方程(CDE)和化学非平衡两点模型(TSM)拟合了杀扑磷的 BTCs, 获得了物理和水动力学参数. 研究表明, 用 TSM 对本实验条件下杀扑磷迁移的仿真具有较高的精度, 这为预测和控制有机磷农药在土壤环境中的迁移与归宿行为提供了理论依据.

关键词 土壤色谱柱; 迁移; 模型拟合; 杀扑磷

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2599-07

Simulating Methidathion Transport in Soil Chromatographic Column

TAO Ya-qi^{1,2}, JIANG Xin¹, BIAN Yong-rong¹, YANG Xing-lun¹, WANG Fang¹

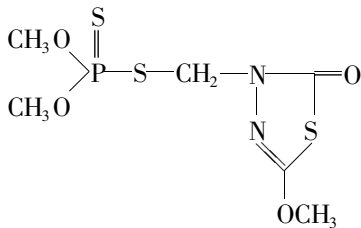
(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. College of Science, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China)

Abstract With a liquid chromatographic column, methidathion transport behaviors in red soil and gray fluvo-aquic soil columns were studied, respectively. Three types of simulated soil solutions($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid, and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ malic acid) and two pore water velocities (11.46 and $22.92 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$) were applied. The breakthrough curves(BTCs) of Cl^- and methidathion were obtained in these soil column experiments. With Software CXTFIT2.1, the local equilibrium assumption(LEA) model and nonequilibrium two-site model(TSM) were used to simulate the observed BTCs of methidathion. Consequently, the physical and hydrodynamic parameters from the fitting results were obtained. This study suggests that the TSM based on nonequilibrium theory can be used as a useful approach to better quantifying methidathion transport, which provide guides for predicating and controlling the methidathion fate in environment.

Key words soil chromatographic column; transport; model simulation; methidathion

有机磷农药是化学农药中主要类别之一, 特别在杀虫剂方面^[1], 尽管有机磷农药具有降解快、残毒低等特点, 但由于使用量逐年递增, 其导致的环境污染和食品污染已直接威胁到人类的生存与生态环境安全^[2].

杀扑磷(methidathion)是二硫代磷酸酯类有机磷农药, 其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}_3$, 分子量为 302, 结构式如下:



该农药是一种广谱、高毒的有机磷杀虫剂, 具有触杀、胃毒和渗透作用, 适用于蔬菜、果树、棉花等作物上防治多种害虫. 本研究采用了液相色谱柱系统, 克服了传统土柱实验很难控制流速及土柱易堵塞等

缺点, 以土壤为固定相, 用模拟土壤溶液为流动相, 在可控(恒流、恒温)条件下, 对杀扑磷在一维匀质土壤中的运移进行实验, 并对实验结果用 CXTFIT2.1 软件^[3]进行模型拟合^[4-6], 探索杀扑磷在土壤中的运移规律和机制^[7-9], 确立适宜的土壤溶质运移模型, 以期预测和控制有机磷类农药在土壤环境中的行为提供理论依据^[10].

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试红壤(red soil)采自中国科学院江西鹰潭红壤生态中心实验站($\text{N } 28^\circ 12.58'$, $\text{E } 116^\circ 56.23'$), 砂质灰潮土(Gray fluvo-aquic soil)采自江苏省南通市南

收稿日期: 2007-09-19; 修订日期: 2007-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(40621001, 40325001, 40571075); 中国科学院海外合作伙伴计划项目(CXTD-Z 2005-4)

作者简介: 陶亚奇(1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学与污染控制技术, E-mail: yqtao@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

港镇 (N32°34.02', E120°58.74') ,样品风干后磨细过 2 mm 筛备用 ,它们的基本性质列于表 1.

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soils tested

土壤	粘粒 /g·kg ⁻¹	粉粒 /g·kg ⁻¹	砂粒 /g·kg ⁻¹	总有机碳 /%	pH	ρ/g·cm ⁻³
红壤	260	350	390	1.4	5.04	1.23
砂质灰潮土	100	230	670	1.8	8.36	1.15

1.2 仪器设备

Agilent-6890 气相色谱仪(USA); Agilent-7683 自动进样器(USA); HP-5MS 色谱柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm); NP 检测器 ; 减压旋转蒸发仪 RE-3000 (上海亚荣生化仪器厂); 一元高压液相色谱泵 (P200II , 大连依利特科学仪器有限公司); 数控计时自动部分收集器(SBS-100 , 上海沪西分析仪器有限公司); 301 型氯离子选择电极(江苏电分析仪器厂).

1.3 示踪剂 Cl⁻ 和杀扑磷的迁移实验

采用液相色谱柱进行 Cl⁻ 和杀扑磷的迁移实验 (图 1), 色谱柱内直径 1.0 cm , 长度 36.0 cm. 采用干法装柱 , 在色谱柱的上端放一漏斗 , 边装土样边轻敲管壁使之均匀 . 色谱柱中两端垫一层玻璃纤维和石英砂 (防止土壤颗粒的流失).

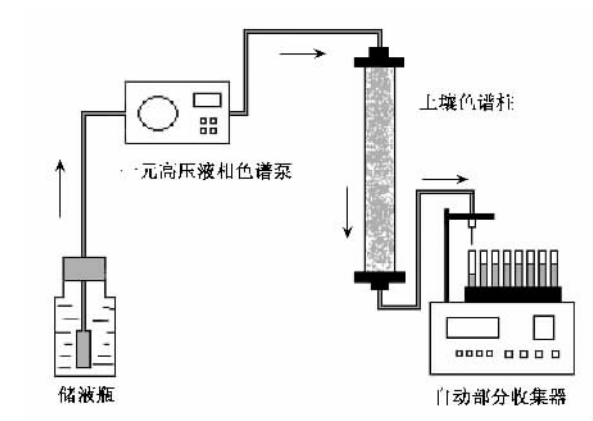


图 1 土壤色谱系统
Fig.1 System of soil chromatogram

示踪剂 Cl⁻ 的迁移实验 : 先用高压恒流泵从上而下恒流注入去离子水以去除土壤色谱柱中的空气和 Cl⁻ , 直到流出液中检测不到 Cl⁻ , 然后恒流输入 30mL 浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液后 , 用去离子水连续恒流洗脱 , 数控计时自动部分收集器收集流出液 , 离子选择电极测定 Cl⁻ 浓度 .

杀扑磷的迁移实验 : 先用高压恒流泵从上而下

恒流注入去离子水以排除土壤色谱柱中的空气 , 然后恒流输入 30 mL 浓度为 2 mg·kg⁻¹ 的杀扑磷水溶液后 , 再用模拟土壤溶液 (分别为 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液、0.001 mol·L⁻¹ 柠檬酸和 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 的混合溶液、0.001 mol·L⁻¹ 苹果酸和 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 的混合溶液) 连续恒流洗脱 , 数控计时自动部分收集器收集流出液 , GC-NPD 测定杀扑磷浓度 .

1.4 测定方法

采用氯离子选择性电极测定氯离子浓度 . 杀扑磷在测定前需萃取、净化 . 用 20 mL 石油醚 : 二氯甲烷 体积比为 2 : 1) 萃取液萃取收集到的杀扑磷溶液 , 分离有机相于梨形瓶中 , 经减压旋转蒸发仪浓缩约 1 mL , 再将浓缩的有机相转移至 SPE 柱中 , 用 15 mL 石油醚 : 丙酮 体积比为 2 : 1) 的洗脱液洗脱至梨形瓶中 , 洗脱液再经减压旋转蒸发仪浓缩至近干 , 用石油醚准确定容至 1.5 mL , 测定 (杀扑磷的回收率为 94.7% ~ 102.5%).

色谱条件 : 初始炉温为 60℃ , 保持 1 min , 以 12℃·min⁻¹ 上升到 140℃ , 再以 8℃·min⁻¹ 上升到 300℃ , 保持 5 min ; 不分流进样 , 进样口温度为 220℃ , NP 检测器温度为 320℃ ; 氢气和空气的流速分别为 3.0 mL·min⁻¹ 和 60.0 mL·min⁻¹ , 钼珠电压为 3.500 V , 载气为高纯氮气 , 进样量为 1 μL .

1.5 匀质介质中溶质运移的模型

在匀质介质中 , 溶质的一维局部平衡运移模型 (LEA) 可采用对流-弥散方程^[3,11] :

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \tag{1}$$

$$R = 1 + \rho K_d / \theta_v \tag{2}$$

式中 , c 是溶质浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) , t 是时间 (h) , D 是弥散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) , x 是溶质运移距离 (cm) , v 是平均孔隙水流速度 ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$) , R 是阻滞因子 (无量纲) , ρ 是土壤干容重 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) , θ_v 是体积含水量 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) , K_d 是溶质在液相和吸附相上的线性分配系数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

溶质在匀质介质中的非平衡两点模型 (TSM) 的简化无量纲形式为^[3,12] :

$$\beta R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_1}{\partial x} - \omega (c_1 - c_2) \tag{3}$$

$$P = vL/D \tag{4}$$

式中 , c 、 t 和 x 分别表示浓度、时间和距离 , 下标 1、2 是平衡和非平衡点位 , P 是 Peclet 数 , β 是平衡和非平衡的分布系数 , ω 是质量转移系数 , L 是迁移

长度。

LEA 模型是基于化学物质进入土壤后在土壤溶液与土壤固相之间的反应速度很快,瞬时达到平衡的假设而建立的。在该模型中涉及 3 个参数: v 、 D 和 R 。在土壤色谱系统中,可以实验控制并测得 v ,这样就可以固定 v 参数,利用 CXTFIT2.1 软件反求 D 和 R 。TSM 是基于化学物质进入土壤后,在土壤溶液与土壤固相之间发生受时间制约的动力学反应过程而建立的,该模型包括 5 个参数: v 、 D 、 R 、 β 、 ω ,由于参数的增加,至少需要固定 2 个或 2 个以上的参数,模型的应用才有较高的准确性和精确度。由于实验上可精确测得 v , D 值可通过 LEA 模型求得,所以在利用 TSM 拟合参数过程中,固定参数 v 和 D ,利用 CXTFIT2.1 软件反求 R 、 β 、 ω 。

2 结果与讨论

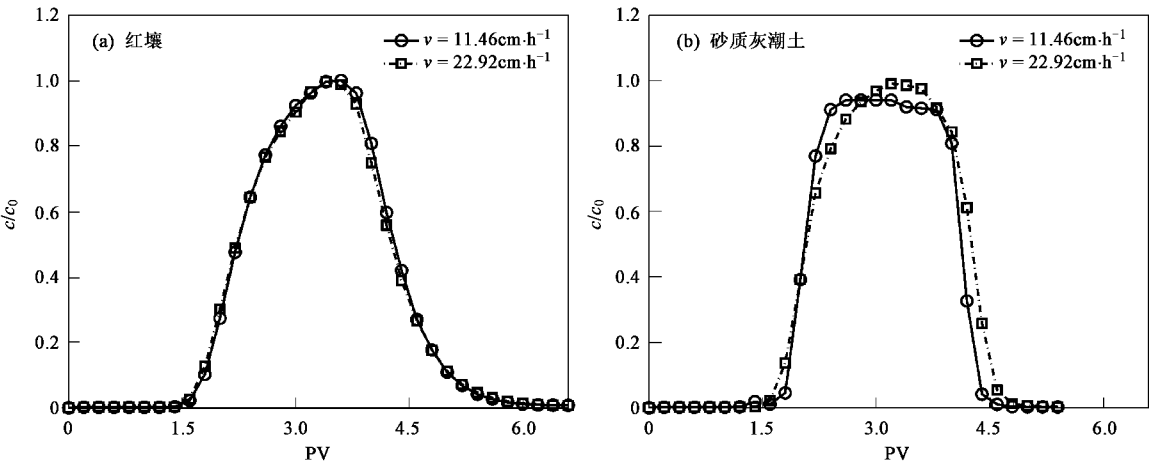
2.1 不同流速条件下的穿透曲线

土壤溶质处在一个物理、化学、生物相互作用与联系的复杂连续体中,它的迁移是一个十分复杂的过程^[13-17]。在这个过程中,溶质通常表现出物理、化学非平衡现象。前者可用动水、不动水理论对溶质的迁移行为进行描述,后者则可用土壤中的吸附点位差异对其迁移行为进行描述,BTCs 的不对称或“拖尾”是这些现象的表现形式之一。一般情况下,土壤中的反应与非反应物质在迁移过程中都受到物理非平衡作用的影响;只有反应物质在迁移过程中才受到化学非平衡作用的影响。对有机磷类杀虫剂,尤其是杀扑磷,人们已进行了大量类似的研究工作^[18-22]。

首先本研究选择一种非反应物(Cl^-)作为示踪

剂,目的是通过 Cl^- 穿透曲线的形状特征来确定控制溶质迁移的主导过程,为描述杀扑磷在土壤中的迁移提供模型选择依据。关于孔隙水流速度对溶质在土壤中的影响,因各自实验条件和土壤类型的不同而差异较大。为了探讨其对 Cl^- 及杀扑磷的 BTCs 的影响,本研究设置了 2 种孔隙水流速度(11.46 和 $22.92\text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$)。图 2 给出了 Cl^- 在红壤及砂质灰潮土中的 BTCs,可以看出,在这 2 种孔隙水流速度条件下,BTCs 基本上是对称的,不存在双峰和“拖尾”现象,这表明在 $11.46\sim 22.92\text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 孔隙水流速度范围内, Cl^- 在土柱迁移过程中,受到物理、化学非平衡作用的影响较小,因此可以忽略土壤中不动水体对溶质迁移过程的影响^[5]。另外,BTCs 在砂质灰潮土中的对称性要好于在红壤中的,说明由于土壤结构及成分的不同,相比红壤,砂质灰潮土中不动水体对溶质迁移过程的影响更小。

图 3 是反应物(杀扑磷)在不同孔隙水流速度下的穿透曲线。可以看出,与 Cl^- 穿透曲线相比较,杀扑磷在土壤色谱柱的混合置换实验中,这 2 种孔隙水流速度对杀扑磷的 BTCs 的峰值以及形状等有影响。对这 2 种土壤(红壤和砂质灰潮土)3 种模拟土壤溶液(CaCl_2 溶液、柠檬酸和 CaCl_2 的混合溶液、苹果酸和 CaCl_2 的混合溶液),孔隙水流速度大(小),则 BTCs 的峰值高(低)峰宽随孔隙水流速度变大而变窄或基本不变,而且所有曲线的吸附阶段(左半部分)变得陡而解吸阶段(右半部分)变得相对平坦且有较长的“拖尾”现象,根据前面的讨论可以排除物理非平衡作用的影响,因此这是由于化学吸附交换点位差异造成的。同时,还发现不同的模拟土壤溶液对杀扑磷的 BTCs 基本特征无明显影响。



PV 孔隙体积; c/c_0 : 流出液的相对浓度

图 2 不同孔隙水流速度条件下 Cl^- 的 BTCs

Fig.2 Observed BTCs of Cl^- at different pore water velocities

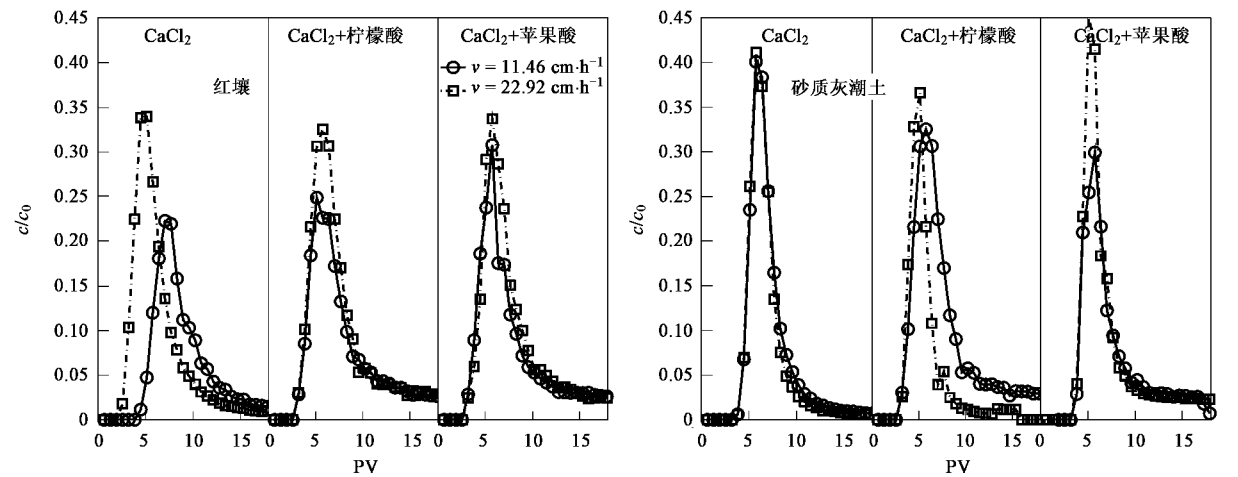


图 3 不同孔隙水流速度对杀扑磷 BTCs 的影响

Fig.3 Effect of different pore water velocities on methidathion BTCs

2.2 杀扑磷的平衡运移

用 LEA 模型拟合杀扑磷在红壤和砂质灰潮土中的穿透曲线,结果如图 4 所示,拟合的参数见表 2.可以看出,孔隙水流速度为 11.46 cm·h⁻¹时,红壤和砂质灰潮土中杀扑磷迁移的 BTCs 的拟合参数的决定系数(*r*²)较小,分别为 0.90~0.94、0.91~0.97,对 22.92 cm·h⁻¹的孔隙水流速度,决定系数(*r*²)分别为 0.92~0.95、0.92~0.98.从拟合效果来看,在 BTCs 的前半部分,实测值与拟合值之间有很好的-一致性,但在 BTCs 的后半部分,尤其是尾部,存在较大的差异,这表明在杀扑磷的迁移过程中,能瞬时达到局域平衡,但由于存在非平衡因素的影响(正如 2.1 部分所讨论的,这种非平衡性主要是由土壤中吸附交换点位差异造成的),使 BTCs 有较长的拖尾现象,而 LEA 模型不能仿真这种情形.另外弥散系数 λ 是多孔介质微观几何体的形状特征参数^[23],

是土壤色谱柱内在属性的反映,对同一种土壤而言,弥散系数应该是恒定不变的,不受孔隙水流速度的影响,但在本研究中 λ 之间有差异,这可能是土壤色谱柱间的差异造成的. Peclet 数 *P* 给出的是实际流速和分子扩散系数相比的相对大小^[23],*P* 越大,表示流速相对越大.在本研究中所有的 *P* 远大于 1,尤其对砂质灰潮土在 22.92 cm·h⁻¹的孔隙水流速度时 *P* > 100,说明溶质运移主要由对流作用引起,分子扩散作用可以忽略.

2.3 杀扑磷的非平衡运移

由 2.1 的讨论知,杀扑磷在迁移过程中主要受化学吸附交换点位差异等化学非平衡因素的影响,因此采用考虑到吸附交换点位差异的数学非平衡模型来描述要比 LEA 模型更合适些.用 TSM 模型拟合杀扑磷的 BTCs 结果如图 4 所示,拟合的参数见表 3.

表 2 基于杀扑磷的 BTCs 运用 LEA 模型拟合的参数

Table 2 Parameters fitted by LEA based on BTCs of methidathion

土壤	<i>t</i> (固定) /cm·h ⁻¹	模拟土壤溶液	<i>D</i> /cm ² ·h ⁻¹	<i>R</i>	λ(<i>D</i> / <i>v</i>) /cm	<i>r</i> ²	MSE	<i>P</i> = <i>vL</i> / <i>D</i>
红壤	11.46	CaCl ₂	29.51	3.798	2.575	0.942 6	2.921E-2	13.9
		CaCl ₂ + 柠檬酸	40.73	3.225	3.554	0.905 0	5.475E-2	10.1
		CaCl ₂ + 苹果酸	20.92	2.927	1.825	0.922 0	5.812E-2	19.7
	22.92	CaCl ₂	15.80	2.436	0.689	0.955 7	5.189E-2	52.2
		CaCl ₂ + 柠檬酸	42.07	2.889	1.835	0.951 6	5.336E-2	19.6
		CaCl ₂ + 苹果酸	36.77	2.992	1.604	0.929 8	7.130E-2	22.4
砂质灰潮土	11.46	CaCl ₂	15.04	2.910	1.312	0.973 5	3.837E-2	27.4
		CaCl ₂ + 柠檬酸	42.07	2.889	3.671	0.951 6	5.336E-2	9.8
		CaCl ₂ + 苹果酸	46.51	2.174	4.058	0.919 9	5.995E-2	8.9
	22.92	CaCl ₂	6.43	2.853	0.281	0.987 0	2.012E-2	128.3
		CaCl ₂ + 柠檬酸	6.88	2.087	0.300	0.981 8	7.940E-2	119.9
		CaCl ₂ + 苹果酸	6.45	2.530	0.281	0.929 9	1.060E-1	127.9

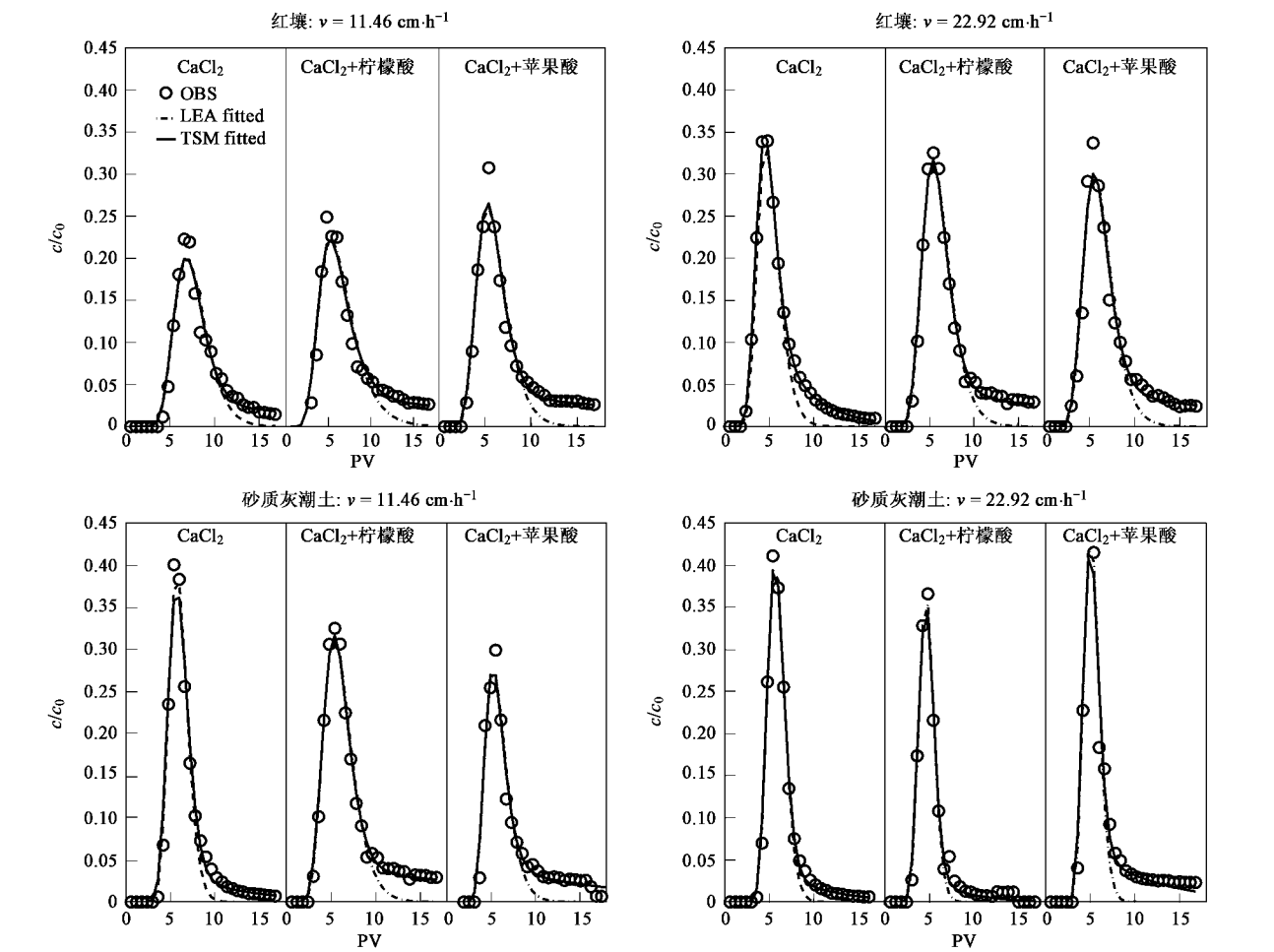


图 4 不同实验条件下实测和 LEA、TSM 拟合的杀扑磷 BTCs

Fig.4 BTCs of methidathion observed and fitted by LEA and TSM under different conditions

表 3 基于杀扑磷的 BTCs 运用 TSM 模型拟合的参数

Table 3 Parameters fitted by TSM based on BTCs of methidathion

土壤	ν (固定) $/\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$	模拟土壤溶液	K (固定) $/\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$	R	β	ω	f	r^2	MSE
红壤	11.46	CaCl ₂	29.51	10.00	0.364 9	0.634 2	0.294 3	0.971 1	1.471E-2
		CaCl ₂ + 柠檬酸	40.73	10.00	0.302 5	0.734 3	0.225 0	0.962 9	2.243E-2
		CaCl ₂ + 苹果酸	20.92	10.00	0.270 1	0.780 9	0.189 0	0.978 5	1.641E-2
	22.92	CaCl ₂	15.80	2.987	0.755 0	0.414 4	0.631 7	0.998 8	1.354E-3
		CaCl ₂ + 柠檬酸	42.07	8.767	0.303 6	0.660 4	0.214 0	0.991 4	9.493E-3
		CaCl ₂ + 苹果酸	36.77	7.224	0.386 7	0.600 5	0.288 2	0.973 1	2.730E-2
砂质灰潮土	11.46	CaCl ₂	15.04	3.580	0.798 8	0.213 1	0.720 8	0.980 4	2.836E-2
		CaCl ₂ + 柠檬酸	42.07	8.767	0.303 6	0.660 4	0.214 0	0.991 4	9.493E-3
		CaCl ₂ + 苹果酸	46.51	5.187	0.394 7	0.575 1	0.250 1	0.969 6	2.274E-2
	22.92	CaCl ₂	6.43	3.276	0.853 9	0.192 1	0.789 7	0.995 2	7.454E-3
		CaCl ₂ + 柠檬酸	6.88	2.307	0.878 3	0.155 7	0.785 2	0.988 6	4.955E-2
		CaCl ₂ + 苹果酸	6.45	3.692	0.653 7	0.414 6	0.525 1	0.968 4	4.779E-2

1) $f = (\beta R - 1) \theta_v / \rho K_d = (\beta R - 1) (R - 1)$ 表示瞬时吸附所占的组分

从图 4 中可以直观看出,相比 LEA 模型,TSM 模型对整个杀扑磷的 BTCs 拟合很好,且表 3 中拟合参数的决定系数(r^2)较大(接近 1),都大于对应情

况下表 2 的决定系数,因此 TSM 模型更适合仿真土壤色谱柱中杀扑磷的迁移规律.TSM 模型假定土壤中的吸附交换点位可分为 2 种类型^[24].类型 1 假定

吸附是瞬时的,用平衡吸附等温线来描述,类型 2 则假定吸附是速率受限(依赖于时间)的,并遵从一级动力学方程.表 3 中参数 β 表示瞬时吸附平衡时的阻滞系数,反映了瞬时吸附点位在瞬时和限速区域分布特征, ω 是 Damkohler 数,表示了水动力驻留时间与吸附特征时间的比率^[25], f 是在平衡时发生瞬时吸附的交换点位占总交换点位的比例.其中 β 和 ω 可用于评价吸附非平衡性对杀扑磷迁移的影响.表 3 给出了 β 在 0.27~0.87 之间变化,对应 f 的范围是 0.18~0.78,这表明杀扑磷在迁移过程中,部分吸附点位未参与瞬时吸附,它们是动力类型(吸附依赖于时间)的.另外对 f 值较大的淋洗过程,如在砂质灰潮土中,用孔隙水流速度为 $11.46 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $22.92 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 时的 CaCl_2 溶液对应的 f 分别为 0.720 8 和 0.789 7,用孔隙水流速度为 $22.92 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 时柠檬酸混合溶液对应的 f 为 0.785 2,平衡瞬时吸附点位占绝对优势.若用 LEA 模型拟合穿透曲线,与较小 f 值的淋洗过程相比较, f 值较大的淋洗过程用 LEA 拟合应更好些,这与表 2 中它们的决定系数(r^2)相对更大是一致的,这间接说明对 $f < 1$ 的淋洗过程,用 TSM 模型拟合杀扑磷迁移 BTCs 是可信的,合理的.该研究中 Damkohler 数 ω 在 0.15~0.78 之间变化, ω 远小于 100,表明吸附交换点位差异造成的非平衡性对杀扑磷的迁移过程起主导作用.另外笔者还发现用该方法得到的阻滞因子 R 的数值都大于用 LEA 方法得到的对应的 R ,可能是由于在 TSM 模型中考虑了速率受限的吸附点位对化学物质迁移过程的影响,使得 R 值更大些.另外还可看出在相同土壤中,总体上,相同孔隙水流速度下有酸存在的模拟土壤溶液,弥散系数 D 和阻滞因子 R 更大,相同的模拟土壤溶液中孔隙水流速度越大,阻滞因子 R 越小,相比红壤,孔隙水流速度对杀扑磷在砂质灰潮土的运移影响更大些.

3 结论

(1) 对非反应物示踪剂 Cl^- ,在 2 种土壤中的 BTCs 的形状基本上是对称的,所以可以忽略土壤中不动水体对溶质迁移过程的影响.

(2) 不同实验条件下杀扑磷的 BTCs 呈现出不对称性,这是由于化学吸附交换点位差异造成的,且孔隙水流速度大(小)则 BTCs 的峰值高(低).

(3) 通过 CXTFIT2.1 软件,用 LEA 模型和 TSM 分别拟合了杀扑磷的 BTCs,得到了相应模型的物理和水动力参数,并进行了分析和讨论.所以,非平衡

TSM 能够较好地模拟杀扑磷的迁移规律,这给预测和控制杀扑磷在土壤环境中的迁移行为提供了理论依据.

参考文献:

- [1] 华小梅,单正军.我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析[J].环境科学进展,1996,4(2):33-45.
- [2] Levine R. Recognized and Possible Effects of Pesticides in Humans [A]. In: Handbook of Pesticide Toxicology [C]. San Diego, California: Academic Press, Inc., 1991. 275-360.
- [3] Toride N, Leij F J, van Genuchten M Th. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments [M]. Version 2.1, Research Rep 137 US Salinity Laboratory, Riverside, California: 1999.
- [4] 王代长,蒋新,贺纪正,等.酸性土壤中 Cd^{2+} 的吸附与运移特性[J].环境化学,2007,26(3):307-313.
- [5] 任理,毛萌.阿特拉津在饱和砂质土壤中非平衡运移的模拟[J].土壤学报,2003,40(4):529-537.
- [6] 邓建才,陈效民,蒋新,等.典型地区饱和土壤中硝态氮垂直运移及拟合[J].环境科学,2005,26(2):200-205.
- [7] 吕家珑,张一平.土壤磷运移研究[J].土壤学报,1999,36(1):75-82.
- [8] 万海滨.杀螟松、马拉松、杀扑磷和杀灭磷在不同 pH 和水解速率[J].环境科学学报,1989,9(4):500-504.
- [9] 宇振东.农药在环境中的迁移转化[J].环境科学,1986,7(增刊):1-6.
- [10] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境[M].北京:科学出版社,2002.
- [11] Gaber H M, Inskip W P, Comfort S D, et al. Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores[J]. Soil Sci Soc Am J, 1995, 59: 60-67.
- [12] van Genuchten M T, Wagenet R J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solution[J]. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53: 1303-1310.
- [13] 雷志栋,杨诗秀,谢森传.土壤水动力学[M].北京:清华大学出版社,1987.
- [14] Nielsen D R, Biggar J W. Miscible displacement: III. Theoretical consideration[J]. Soil Sci Soc Am Proc, 1962, 26: 216-221.
- [15] Levy M, Berkowitz B. Measurement and analysis of non-Fickian dispersion in heterogeneous porous media[J]. J Contam Hydrol, 2003, 64: 203-226.
- [16] Berkowitz B, Klafter J, Metzler R, et al. Physical pictures of transport in heterogeneous media: Advection-dispersion, random walk and fractional derivative formulations[J]. Water Resour Res, 2002, 38(10):1191.
- [17] Berkowitz B, Scher H, Silliman S E. Anomalous transport in laboratory-scale, heterogeneous porous media[J]. Water Resources Research, 2000, 36(1):149-158.
- [18] Rolston D E. Historical development of soil-water physics and solute transport in porous media[J]. Water Science & Technology: Water Supply, 2007, 7(1):59-66.
- [19] Sánchez L, Romero E, Castillo A, et al. Field study of methidathion

- in soil amended with biosolid and a cationic surfactant under different irrigation regimes. Solute transport modeling[J]. Chemosphere , 2006 , **63** :616-625.
- [20] Sánchez L , Mingorance M D , Peña A. Chemical and physical factors affecting the extractability of methidathion from soil samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry , 2004 , **378** :764-769.
- [21] Beltrán J , Hernández F , López J , *et al* . Study of sorption processess of selected pesticides on soils and ceramic porous cups used for soil solution sampling[J]. Int J Environ Anal Chem , 1995 , **58** :287-303.
- [22] Sánchez L , Romero E , Peña A. Ability of biosolids and a cationic surfactant to modify methidathion leaching Modelling with PESCOL [J]. Chemosphere , 2003 , **53** :843-850.
- [23] Bear J. Dynamics of fluids in porous media[M]. New York : American Elsevier ,1972.
- [24] Beigel C , Di Pietro L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns : Influence of nonequilibrium sorption[J]. Soil Sci Soc Am J , 1999 , **63** :1077-1086.
- [25] Gamedainger A P , Lemley A T , Wagenet R J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-Chlorotriazine herbicides in soil-water systems[J]. J Environ Qual , 1991 , **20** :815-822.