

水溶性有机物对草萘胺在土壤中吸附与迁移的影响

马爱军^{1,2}, 周立祥^{1*}, 何任红²

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 江苏农林职业技术学院, 江苏 句容 212400)

摘要: 采用批次吸附试验和土柱淋洗试验, 研究了绿肥和污泥中水溶性有机物 (DOM) 对除草剂草萘胺在黄棕壤和石灰性潮土上吸附和迁移影响。结果表明, 供试 DOM 均能明显降低草萘胺在 2 种土壤上的吸附, 促进草萘胺的迁移, 在黄棕壤上效果更明显。在所研究的草萘胺和 DOM 浓度范围内, 绿肥 DOM (GM) 都比污泥 DOM (SS) 作用显著。草萘胺的吸附等温线可用 Freundlich 方程定量描述。绿肥 DOM 和污泥 DOM 可分别使黄棕壤中草萘胺吸附量比对照处理 (不加 DOM) 减少 22.9% 和 11.3%, 使迁移出土体的草萘胺总量提高了 73.42% 和 26.87%, 而使潮土中草萘胺的吸附量减少了 9.5% 和 6.5%, 迁移出土体的草萘胺总量增加了 43.54% 和 28.29%。因此, 农业土壤中溶解性有机物对农药环境行为有一定影响。

关键词: 水溶性有机物; 草萘胺; 吸附; 迁移

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0356-05

Effects of Dissolved Organic Matter on Napropamide Adsorption and Transport in Soil System

MA Aijun^{1,2}, ZHOU Lixiang¹, HE Renhong²

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Jiangsu Polytechnic College of Agriculture and Forestry, Jurong 212400, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) can affect the environmental behaviors of herbicides in soil. Batch adsorption and column experiments were conducted to measure the sorption and leaching of napropamide in soils in the presence of DOM derived from green manure (GM) and sewage sludge (SS). DOM reduced sorption of napropamide significantly onto the tested soils, consequently which facilitated the transport of napropamide exhibited by soil column experiment. The sorption inhibition and the increased mobility of napropamide caused by DOM of GM origin were more significant than that of SS origin for the same soil. Within the selected concentration range of the napropamide and DOM in this study napropamide sorption isotherm could be described well by the Freundlich equation. In comparison with the control, DOM of GM and SS origins could reduce napropamide adsorption by 22.9% and 11.3% in the yellow-brown soil and 9.5% and 6.5% in the calcareous soil, respectively. Correspondingly, in the presence of DOM the leaching losses of napropamide in soil column increased by 73.42% and 26.87% in the yellow-brown soil and 43.54% and 28.29% in the calcareous soil, respectively.

Key words: dissolved organic matter; napropamide; adsorption; transport

水溶性有机物 (Dissolved organic matter, DOM), 是陆地生态系统和水生生态系统中极为活跃的有机组分, 对污染物环境化学行为具有显著影响。有研究表明, DOM 可通过与农药、重金属竞争土壤表面的吸附位点或与其结合成稳定的配合物, 减少了污染物在土壤上的吸附, 从而促进其在土壤中的迁移, 对地下水污染构成潜在威胁^[1~4]。

城市污泥和有机肥是 2 类典型的广泛用于土壤培肥的城市有机废弃物和农业有机物料, 它们富含有机碳, 在施用后的短期内极有可能产生高浓度的水溶性有机物, 对土壤中农药等有机污染物的环境行为会产生一定影响。为此本文选用污泥和绿肥为研究对象, 通过吸附试验和土柱试验探究水溶性有机物对除草剂草萘胺在土壤中吸附和迁移的影响, 以期预测污染物对环境的潜在危害和合理安全施

用有机肥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

草萘胺化学名称为 *N, N*-二乙基-(1-萘基氧)丙酰胺, 又名敌草胺、大惠利 (Devrinol), 属于酰胺类除草剂, 是选择性芽前土壤处理剂, 杀草谱广, 可防除一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草及莎草科杂草^[5]。草萘胺标准品 (纯度 99.7%) 由美国 Sigma-Aldrich 公司提供; 草萘胺原药由江苏如东农药厂提供, 实验室提纯后纯度 $\geq 99\%$; 乙腈为 HPLC 级试

收稿日期: 2005-01-24; 修订日期: 2005-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30170537, 40571073); 江苏省高校自然科学基金项目 (05KJD210070)

作者简介: 马爱军 (1969~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染化学。

* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

剂,购自美国 Tedia 公司;其余化学试剂均为分析纯.供试土壤分别为下蜀黄土母质发育的黄棕壤(采自江苏句容)和石灰性潮土(采自江苏射阳),2 种土壤风干磨细后过 20 目筛备用.供试 2 种有机物料为绿肥(蚕豆幼苗地上部)和污泥,绿肥采自江苏句容,污泥取自无锡芦村污水处理厂,所有物料风干磨细后过 60 目筛备用,供试材料理化性状见表 1.

草萘胺的 HPLC 分析条件(参照 Sigma Aldrich 公司提供的草萘胺标样的分析方法):美国 Agilent 1100 型高效液相色谱仪,配可变波长 DAD 检测器和 HP 化学工作站.色谱操作条件 ZORBAX SB-C18 色谱柱(4.6mm × 250mm),流动相为乙腈/水=60/40;流速 1.2mL/min;检测波长 $\lambda=210\text{nm}$;进样量 4 μL .该色谱条件下草萘胺保留时间为 7.4min.

表 1 供试土壤和有机物料的基本性质

Table 1 Physico-chemical properties of the tested soils and organic matters

供试材料	pH	TOC ¹⁾	CEC	DOC ¹⁾	粘粒(<0.001mm)
		/%	/cmol·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/%
黄棕壤	6.11	0.6	23.58	62.2	29.52
潮土	8.14	0.3	12.5	146.3	16.47
绿肥	5.69	43.2		136 920	
污泥	7.22	27.8		16 250	

1) 以干物质计

1.2 试验方法

(1) 有机物料中 DOM 的提取^[6] 绿肥(green manure, GM)、污泥(sewage sludge, SS)与超纯水分别按照一定的液固比(即重量比,绿肥为 40:1,污泥为 10:1),在 25℃下 200r/min 的水平恒温振荡机上振荡 16h 后,以 12 000r/min 的速度在离心机上低温(4℃)离心 20min,上清液过 0.45 μm 的滤膜后即为准用的 DOM 液,其水溶性有机碳(DOC)浓度采用 TOC 仪(型号 TOC-5000A; Shimadzu)测定.

(2) 吸附试验 称取多份过 20 目的土样 1.00g 于小三角瓶中,按照水土比 10:1 加入 10mL 含有 DOM 和不同浓度草萘胺的 0.01mol/L CaCl₂ 溶液,使土壤悬浊液中草萘胺的起始浓度梯度为 1、2.5、5、7.5、10、12.5mg/L,水溶性有机物(DOC)浓度为 200 mg/L,并均加入浓度为 5mmol/L 的 NaN₃ 溶液做为抑菌剂,在 25℃下于 200r/min 的水平振荡机上振荡 24h 后,12 000r/min 下离心 15min,取上层清液,经 0.45 μm 的水系滤膜过滤后,用 HPLC 测定滤液中草萘胺浓度,用吸附前后溶液中草萘胺浓度之差计算出土壤对草萘胺的吸附量.同时做一个不加 DOM 其余处理完全一致的对照试验.以上处

理均做 3 个重复.

(3) 土柱试验 污染土的制备:将 7.5mL 含有 100mg/L 草萘胺的丙酮溶液,用移液管小心地滴加到 50 g 土中,在铝盒中充分混匀,于室温(23℃)在通风橱中通风 96h,再次混匀,制成污染土备用.

装柱:土柱采用内径为 4cm,长度为 25cm 的硬质玻璃管制成.在装土前,柱底部先铺一层玻璃纤维,再铺一层玻璃珠.装填土柱时每次加入土少许,轻敲管壁,以排除大孔隙.100 g 未污染土装填在柱子下部,其上部是 50g 污染土,每个土柱土层的高度保持一致.为防止淋洗液搅动表土,在污染土表层平铺一层经铬酸洗液纯化过的石英砂.

淋洗:淋洗液为 0.01mol/L CaCl₂ 溶液(对照)和分别含有 200 mg/L 绿肥 DOC 和 200 mg/L 污泥 DOC 的 0.01mol/L CaCl₂ 溶液(所有淋洗液均加入 5mmol/L NaN₃ 做为抑菌剂),从上向下靠重力作用进行自然淋洗,控制液面高度为 5cm 左右,淋滤液流速为 10mL/h.每 25mL 收集一次淋滤液,共收集 250mL.测定淋滤液中 DOC 及草萘胺含量.每个处理均重复 3 次.

2 结果与讨论

2.1 DOM 对土壤吸附草萘胺的影响

图 1 给出了在有无 DOM 存在下,2 种土壤对草萘胺的吸附等温线.从图中可看出,无论在黄棕壤还是在石灰性潮土上随着平衡溶液草萘胺浓度的增加,土壤对其吸附量增加.在草萘胺的同一平衡浓度下,黄棕壤对草萘胺的吸持量远远比潮土大.与对照相比(没有 DOM),加入 DOM 后土壤对草萘胺的吸附明显减弱,且在黄棕壤上减少的幅度比在潮土的大,绿肥 DOM 减少土壤吸附草萘胺的作用比污泥 DOM 更显著.

在有无 DOM 存在下,2 种土壤对草萘胺的吸附等温线均可用 Freundlich 方程来定量描述:

$$\lg c_s = \lg K_f + 1/n \lg c_e$$

其中, c_s 为单位重量土壤吸持的草萘胺量(mg·kg⁻¹土), c_e 为平衡溶液浓度, K_f 和 $1/n$ 是常数, K_f 是与最大吸附量有关的常数,代表吸附容量(但不代表最大吸附量的真值). $1/n$ 反映吸持的非线性程度^[7].表 2 是采用 Freundlich 方程拟合的结果.

从表 2 中可以看出, Freundlich 方程能很好地拟合吸附等温线($R^2 > 0.995$),同一处理中黄棕壤的 K_f 值大约是潮土的 1.55 倍. DOM 的加入明显减少了草萘胺在土壤中的吸附,如黄棕壤中加入绿

肥 DOM 和污泥 DOM 后 K_f 值分别比对照降低了 22.9% 和 11.3%, 而潮土的分别降低了 9.5% 和 6.5%。显然, 从黄棕壤有较高的 K_f 值可看出黄棕

壤对草萘胺的吸附容量比潮土大, 这可能是因为黄棕壤有机质及粘粒含量高于潮土, 而 pH 低于潮土的缘故。

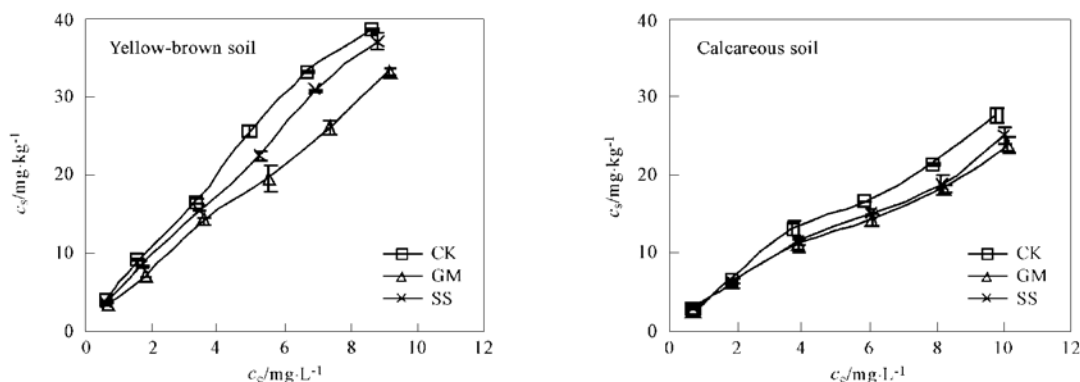


图 1 DOM 对黄棕壤和潮土吸附草萘胺的影响

Fig. 1 Napropamide sorption isotherm of the yellow-brown soil and calcareous soil with and without the addition of $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DOC (GM and SS)

草萘胺是非离子型中等极性的化合物, 有研究表明当土壤有机碳含量大于 0.1% 时, 土壤有机质在土壤吸附非离子型有机化合物中占主导地位^[8]. 有机质中含有多种疏水基团、亲水基、游离基等功能团. 有机质含量越高, 吸附越强. 土壤粘粒含量是影响农药土壤吸附的另一重要因素. 粘粒含量高, 土壤的比表面积增大, 土壤吸附农药的量增加. 草萘胺在土壤上吸附容量随 pH 升高而减小, 酸性条件下土壤有机质酸性基团会促进草萘胺的吸附.

加入 DOM 后土壤对草萘胺吸附减少可能是由于在土壤-溶液界面上发生了变化, 加入溶液中的有机质与土壤或与农药作用改变了农药在土壤中的吸附行为. DOM 是一类成分复杂的混合物, 不同来源的 DOM, 其性质与组成差异很大, 这包括酸碱性、亲水-疏水性组分、相对分子量与分布、官能团类型以及元素组成比例 (C、H、O、N、S) 等等. 一方面, 溶液中的 DOM 也会被土壤表面吸附, 通常含高分子量或疏水性组分较高的 DOM 容易被土壤吸附, 含低分子量组分或含亲水性组分较高的 DOM 则不易被土壤吸附^[9], 这样就导致土壤表面疏水性增强, 减少了对弱亲水性农药草萘胺的吸附; 另一方面, 在液相 DOM 中的一些组分与农药作用后会提高其表观溶解度, 从而减少其吸附^[10].

至于绿肥 DOM 较之于污泥 DOM 有更强的减少土壤吸持草萘胺的能力可能与其性质及组成有关, 特别是极性大小, 所带官能团的种类与数量不同有关. 绿肥和污泥 2 种 DOM 中亲水性组分所占比

例分别为 78.42% 和 48.62%, 分子量 < 1000 含量分别为 90% 和 45%^[11], Ling 等的研究也表明 DOM 中的亲水性组分能减少土壤对除草剂阿特拉津的吸附^[12].

表 2 Freundlich 方程拟合草萘胺吸附等温线的参数

Table 2 Freundlich constants for napropamide sorption isotherms in soils in the presence or absence of DOM

参数	黄棕壤			潮土		
	No DOM	GM	SS	No DOM	GM	SS
K_f	6.21	4.79 ¹⁾	5.51	4.00	3.62 ¹⁾	3.74
$1/n$	0.865	0.850	0.870	0.839	0.793	0.797
R^2	0.998	0.995	0.998	0.995	0.996	0.998

1) 与 CK 相比差异显著性 ($p < 0.05$)

2.2 DOM 对草萘胺迁移的影响

图 2 为草萘胺在土柱中的淋溶曲线. 从图 2 中可看出, 随着淋洗的进行各处理淋滤液中草萘胺浓度变化呈现出先逐渐升高, 达到峰值后缓慢下降的变化规律. 与对照相比, 淋洗液中加入 DOM 溶液后土壤中草萘胺活性明显提高. 无论黄棕壤还是潮土在最初收集到的 50mL 淋滤液中已有草萘胺溶出, 而对照处理的则没有草萘胺迁移出土体; 绿肥 DOM 的作用比污泥的更显著, 如黄棕壤中 GM 和 SS 处理的草萘胺浓度峰值分别是对照的 1.51 和 1.30 倍; 潮土中 GM 和 SS 处理的草萘胺浓度峰值是对照的 1.24 和 1.1 倍. 有研究表明 DOM 能与草萘胺结合成性质稳定的配合物, 这种配合物类似于土壤中的惰性化合物, 不易被土壤吸附, 能很快迁移^[13].

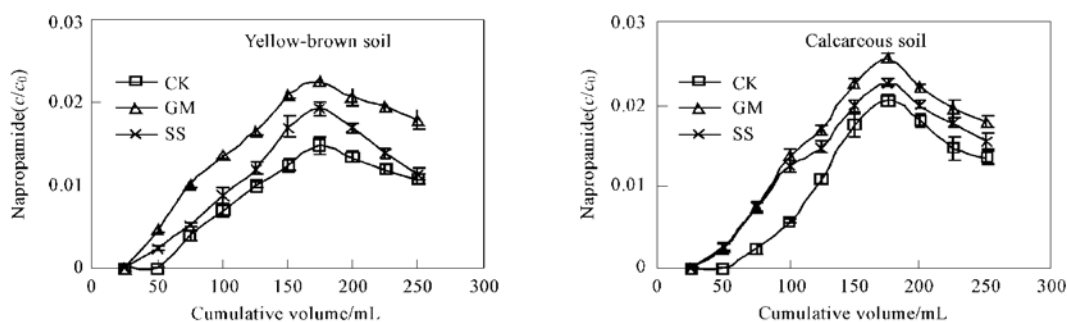


图 2 草萘胺在土柱中的淋溶曲线

Fig. 2 Leaching curves of napropamide in the yellow-brown and calcareous soil columns

从草萘胺的累积淋溶率(图 3)可看出, DOM 促进了草萘胺在土壤中的迁移. 在整个淋滤过程中不同处理的土壤中迁移出土体的草萘胺总量次序为: 绿肥 DOM > 污泥 DOM > 对照. 在黄棕壤中对照处理的只有 8.41% 的草萘胺淋溶出土体, 而 GM 和 SS 处理的土壤中草萘胺淋溶率可达到 14.59% 和 10.67%, 分别比对照高出 73.42% 和 26.87%; 潮土中有 10.33% 的草萘胺洗脱出土体, 而 GM/SS 处理的分别比对照高出 43.54% 和 28.29%, 此变化趋势与前面吸附试验的结果相一致.

如前所述, DOM 对草萘胺活性的影响受其组成及土壤性质的影响. 相对于黄棕壤而言, 草萘胺在潮

土上的吸附容量较小, 所以迁移出土体的比率高. 不同来源的 DOM 在土壤中的穿透能力存在差异, 污泥 DOM 因其含有较多的高分子量或疏水性组分易被土壤吸附, 而绿肥 DOM 则由于低分子量或亲水性组分含量较高, 在土壤中活性较强^[14]. 小分子的 DOM-草萘胺结合物在土壤中移动性强. Williams 研究也表明分子量介于 500~1 000 之间 DOM-草萘胺配合物在土壤中穿透能力较强^[15].

由此可见草萘胺在向下迁移的过程中大部分被土壤吸附, 而用 DOM 溶液淋洗土壤时由于土壤对草萘胺的吸附容量降低, 使得草萘胺活性提高, 促进了其向土壤深层的迁移, 增加了对地下水污染的潜在风险.

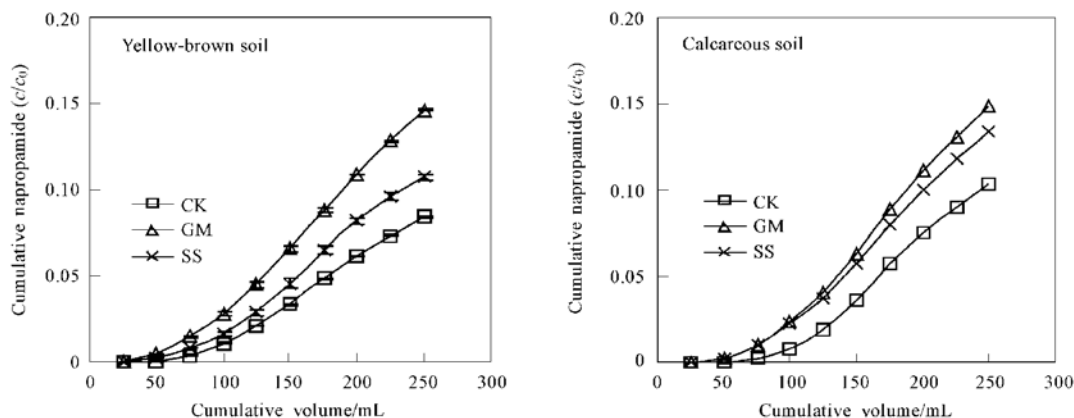


图 3 草萘胺在土柱中的累积洗脱曲线

Fig. 3 Cumulative elution curves of napropamide in the yellow-brown and calcareous soil columns

3 结论

(1) 来源于绿肥和污泥中的 DOM 均能明显降低草萘胺在土壤上的吸附, 促进草萘胺的迁移; 在黄棕壤上较之在石灰性潮土上效果更为明显.

(2) 在所研究的草萘胺和 DOM 浓度范围内, 绿肥 DOM (GM) 都比污泥 DOM (SS) 作用显著. 在施

用有机物料短期内使用除草剂草萘胺可能会促进其在土壤剖面上的迁移, 对地下水污染构成威胁.

参考文献:

- [1] Brrsheim H, Xinjiang Huang, Linda S Lee. Effects of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils[J]. J. Environ. Qual., 2001, 30: 1258~1265.
- [2] Celis R E, Barriuso, Houot S. Sorption and adsorption of

- Atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects [J]. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 1348~ 1356.
- [3] Flores-Céspedes F, González-Pradas E, Fernández-Pérez M, *et al.* Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil[J]. *J. Environ. Qual.*, 2002, **31**: 880~ 888.
- [4] Zhou L X, J W C Wong. Effect of dissolved organic matters derived from sludge and composted sludge on soil Cu sorption [J]. *J. Environ. Qual.*, 2001, **30**(3): 878~ 883.
- [5] 张玉聚, 孙化田, 王春生. 除草剂及其混用与农田杂草化学防除[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 66~ 76.
- [6] Zhou L X, J W C Wong. Microbial decomposition of dissolved organic matter derived from organic wastes and its control during sorption experiment [J]. *J. Environ. Qual.*, 2000, **29**(6): 1852~ 1856.
- [7] Miller M M, Wasik S P, Huang G L, *et al.* Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**: 522~ 529.
- [8] Northcott G L, Jones K C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment[J]. *Environ. Pollution*, 2000, **108**: 19~ 43.
- [9] Kaiser K, Zech W. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils[J]. *Soil Science*, 1998, **163**(9): 714~ 725.
- [10] Barriuso E, Baer U, Calvet R. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide by soils[J]. *J. Environ. Qual.*, 1992, **21**: 359~ 367.
- [11] Zhou L X, J W C Wong. Behavior of heavy metals in soils: effect of dissolved organic matter. [A]. In: Selim H M and Kingery W L. *Geochemical and hydrology reactivity of heavy metals in soils*[C]. Lewis Publishers, 2003, 245~ 269.
- [12] Ling W, Wang H, Xu J, *et al.* Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, **17**(3): 478~ 482.
- [13] Nelson S D, Farmer W J, Letey J, *et al.* Stability and mobility of Napropamide complexed with dissolved organic matter in soil columns [J]. *J. Environ. Qual.*, 2000, **29**: 1856~ 1862.
- [14] 王艮梅. 农田土壤中水溶性有机物的动态及其对重金属铜、镉环境行为的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2004.
- [15] Williams C F, Letey J, Farmer W J. Molecular weight of dissolved organic matter-napropamide complex transported through soil columns[J]. *J. Environ. Qual.*, 2002, **31**: 619~ 627.