

溶解性有机质对甲草胺在土壤中吸附行为影响

高 鹏, 张照韩, 孙清芳, 冯玉杰

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, yujief@hit.edu.cn)

摘 要: 土壤对甲草胺的吸附解吸作用是甲草胺在土壤中迁移转化行为之一, 对土壤环境质量变化有重要影响. 在松花江沿江 3 个城市郊区农田(佳木斯(S1)、依兰(S2)和哈尔滨(S3)), 采集 3 种不同理化性质的土壤, 采用批量实验方法研究甲草胺在土壤上的吸附-解吸过程以及溶解性有机质对甲草胺吸附-解吸过程的影响. 结果表明: 溶解性有机质对甲草胺在土壤中的吸附过程有抑制作用, 而对解吸过程有促进作用; 甲草胺在 3 种土壤中的吸附-解吸过程符合 Freundlich 方程 ($R^2 > 0.858$); 在 3 种土壤样品中的吸附量大小依次为 $S1 > S2 > S3$; 甲草胺在 3 种土壤中吸附-解吸存在滞后现象.

关键词: 溶解性有机质; 甲草胺; 吸附; 解吸; 滞后性

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2012)02-0066-04

Effect of dissolved organic matter on sorption behavior of alachlor in soil

GAO Peng, ZHANG Zhao-han, SUN Qing-fang, FENG Yu-jie

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, yujief@hit.edu.cn)

Abstract: The sorption of alachlor is one of the most important behaviors of transference and transformation of alachlor in soils, and it also plays significant role in the soil environment. Three soil samples were collected from the suburb farmland of Jiamusi (S1), Yilan (S2) and Harbin (S3) along the Songhua River (North-east, China), and batch experiments were conducted to investigate the effects of dissolved organic matter (DOM) on the adsorption-desorption behavior of alachlor in soil-water system. The results showed that the adsorption capacity of alachlor was suppressed significantly after adding DOM into soil-water system, yet the DOM might accelerate the desorption process of alachlor from soil. The adsorption and desorption isotherms for alachlor in the soil samples were found to fit well with the Freundlich model ($R^2 > 0.858$) and the order of adsorption capacity of the soil samples was in the order of $S1 > S2 > S3$. Hysteresis Index showed that the hysteresis existed in the adsorption-desorption process of alachlor.

Key words: dissolved organic matter; alachlor; adsorption; desorption; hysteresis

土壤对农药的吸附解吸不仅是农药在土壤环境中的重要环境行为^[1-2], 还是了解其在土壤环境中的存在状况、归趋规律的重要方法. 甲草胺 (alachlor, 化学结构见图 1) 是美国孟山都公司研制的一种酰胺类除草剂, 其作用机制是抑制蛋白酶的活性, 阻碍蛋白质的合成; 甲草胺 (水溶性

242 mg/L) 对禾本科杂草有较好的效果, 能有效地去除大豆、玉米等作物田中的杂草, 是我国北方地区常用的除草剂之一^[3-6].

溶解性有机质 (DOM) 是环境中重要的一类活性有机质成分, 各类农业废弃物, 如家禽养殖废弃物不经处理直接向环境中排放, 以及农业中各类有机肥的施用是土壤和水体环境中 DOM 的重要来源. 研究证实 DOM 能充当有机、无机污染物的运移载体, 促进污染物在环境中的迁移^[7-10]. DOM 含有大量氧和羟基官能团, 能与有机物分子上的基团结合成氢键, 在几种非离子极性农药的

收稿日期: 2010-10-25.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA06A411);

国家创新研究群体基金项目 (50821002).

作者简介: 高 鹏 (1976—), 男, 博士研究生;

冯玉杰 (1966—), 女, 教授, 博士生导师.

吸附过程中起着重要作用,如甲草胺类农药等,可通过—COOH,—COOR 等基团与土壤中有机质发生氢键结合. 因此,开展农业上常用有机物料产生的 DOM 对农药在土壤中吸附—解吸的影响研究,对于土壤的生态风险评价及抑制农药对地表与地下水体的污染具有重要意义.

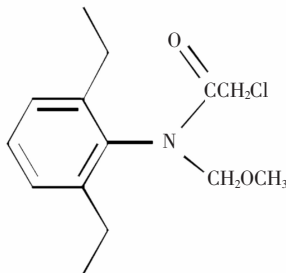


图 1 甲草胺化学结构

1 实 验

1.1 实验材料

1.1.1 供试样品

所用土壤为黑龙江省佳木斯市(S1)、依兰县(S2)和哈尔滨(S3)市郊区农田的表层土(0~20 cm),其基本理化性质见表 1. 甲草胺(分析纯,购自 Fluka 公司,纯度>97%)、乙腈(色谱纯)、NaN₃(化学纯)、KCl(化学纯). 选取猪粪(收集自哈尔滨土壤样品采集点附近养殖场)作为 DOM 来源.

1.1.2 甲草胺溶液的配制及质量浓度分析

称取一定量的甲草胺溶于去离子水中,同时在去离子水中加入 KCl (0.01 mol/L) 和 NaN₃ (100 mg/L) 以维持适宜的离子强度和抑制微生物降解作用. 甲草胺质量浓度用 Waters-600 高效液相色谱仪分析,色谱操作条件为: Waters-C18 反相色谱分离柱,紫外检测器,检测波长为 254 nm,流速为 1.0 mL/min,流动相 A(乙腈) 75%: B(水) 25%.

表 1 土壤样品的理化性质

土壤	pH	阳离子交换容量/(cmol·g ⁻¹)	有机碳/%
S1	6.81	23.10	16.93
S2	7.23	24.80	14.24
S3	6.77	17.33	10.01

1.2 DOM 溶液配制及质量浓度测定

采用 1: 10 的固液比(物料干质量(g): 超纯水体积(mL)),将收集到的猪粪恒质量后,与超纯水混合,在 25℃ 下 200 r/min 的水平恒温振荡机上振荡 16 h,然后于 4℃、12 000 r/min 下低温离心 20 min,上清液过 0.45 μm 的滤膜,滤液贮存备用. 滤液中的有机碳质量浓度采用 TOC 仪(TOC-VE,岛津)测定.

1.3 吸附—解吸实验

吸附实验:称取 0.15 g 土样于玻璃离心管中,加入 25 mL 含有固定质量浓度的 DOM 和不同质量浓度梯度的甲草胺溶液(预备实验表明,固液比为 0.15:25 时,甲草胺在土壤中的吸附量约为投加量的 70%~80%),DOM 质量浓度分别为 0、7.71 和 15.42 mg/L,用碳酸氢钠调节体系 pH 为 7.0±0.5. 加盖密封后在(25±1)℃、200 r/min 下避光振荡 48 h(预备实验表明:振荡 48 h,吸附解吸可达到平衡状态)后,将玻璃离心管在 3 000 r/min 转速下离心 15 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,用高效液相色谱仪测定滤液中甲草胺质量浓度.

解吸实验:将达到吸附平衡的离心管取出在 3 000 r/min 转速下离心 15 min,倾出上清液,称重,加入等体积与吸附试验相同 DOM 质量浓度的含 KCl 及 NaN₃ 溶液,用碳酸氢钠调节体系 pH 为 7.0±0.5,其他步骤同吸附过程. 用吸附解吸前后溶液中甲草胺质量浓度之差计算土壤对甲草胺的吸附解吸量. 实验均设置两组平行,1 组空白对照.

2 结果与分析

2.1 甲草胺在 3 种土壤中的吸附—解吸等温线

土壤对除草剂甲草胺的吸附和解吸是一个动态平衡过程. 一定温度下,当吸附达到平衡时,土壤中的吸附量 q_e 与溶液中溶质平衡质量浓度 ρ_e 的关系可用吸附等温线来表示(如图 2). 为了进一步研究甲草胺的吸附机制,采用 Freundlich 方程对吸附解吸等温线进行拟合,参数结果见表 2.

Freundlich 方程

$$q_e = K_F \rho_e^n.$$

式中: q_e (μg/g) 和 ρ_e (μg/mL) 为吸附平衡条件下土壤吸附量和液相质量浓度; K_F 为吸附作用强度; n 为吸附平衡常数,用来指示等温线吸附特征的常数, $n = 1$ 即为线性吸附等温线; $n < 1$ 为非线性吸附等温线,并且 n 值越小于 1 说明吸附过程越偏离线性吸附.

由表 2 可以看出, Freundlich 方程能很好地拟合甲草胺在 3 种土壤上的吸附—解吸等温线, 3 种土壤相关系数 (R^2) 分别为 0.931 (S1)、0.979 (S2) 和 0.899 (S3); 常数 n 值变化范围是 0.526~0.801, $n < 1$, 说明甲草胺的吸附过程为非线性吸附. 在实验质量浓度范围内,甲草胺在 S1、S2 和 S3 上的吸附作用强度 (K_F) 值分别为 103.150、94.262 和 70.208(表 2), 3 种土壤对甲草胺吸附能力大小顺序依次为: S1>S2>S3.

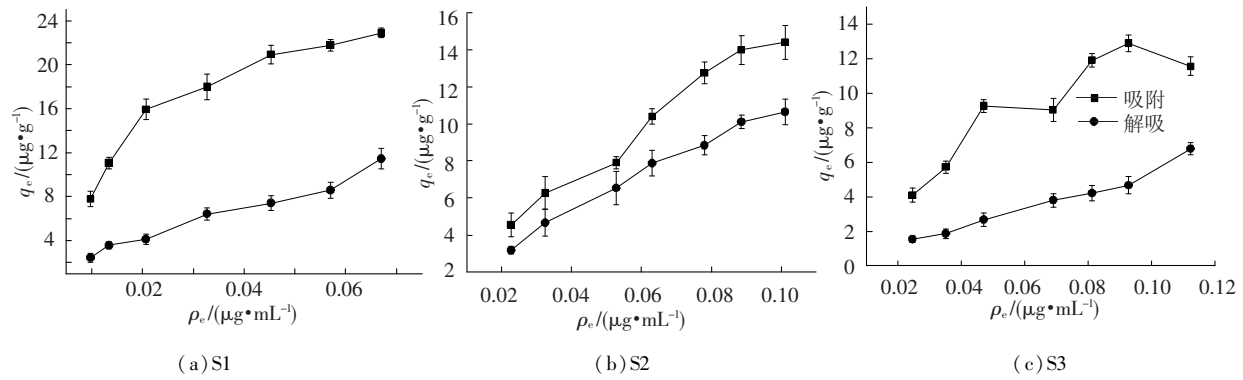


图 2 甲草胺在 3 种土壤中吸附解吸曲线

表 2 甲草胺在 3 种土壤中吸附-解吸等温线 Freundlich 方程拟合参数						
土壤	吸附			解吸		
	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
S1	103.150	0.526	0.931	75.298	0.732	0.980
S2	94.262	0.801	0.979	69.858	0.803	0.993
S3	70.208	0.735	0.899	47.036	0.941	0.980

解吸是影响除草剂等农药在土壤环境中迁移的关键因素,特别是吸附/解吸达到动态平衡状态的区域,例如施用除草剂等农药地区附近的土壤和水体会因为解吸现象而存在被除草剂等农药污染的可能性.研究除草剂等农药的解吸有助于了解除草剂等农药吸附-解吸的机理,建立更符合土壤实际情况的除草剂等农药迁移转化模型^[11].土壤对甲草胺的吸附-解吸等温线如图 2 所示.可以看出,甲草胺在 3 种土壤中的吸附等温线和解吸等温线均不重合,说明解吸存在滞后性.为进一步探讨甲草胺在土壤中的解吸迟滞现象,对甲草胺的迟滞系数进行了研究,迟滞系数^[12-13]

$$I_H = n_{des}/n_{ads}.$$

式中: n_{ads} 和 n_{des} 分别为吸附和解吸等温线的 Freundlich 方程拟合参数 n . $I_H = 1$ 意味着吸附过程和解吸过程速率相等,不存在解吸滞后现象; $I_H < 1$ 意味着解吸过程落后于吸附过程,存在解吸滞后性.

由表 3 可以看出,甲草胺在 3 种土壤上的 $I_H < 1$,吸附解吸过程都存在着明显的滞后性.甲草胺在 3 种土壤上 I_H 值依次为 $I_{HS2} > I_{HS3} > I_{HS1}$. I_H 值越低说明甲草胺被土壤吸附后解吸就越困难,对周围环境特别是土壤环境造成二次污染的可能性就相对较大; I_H 值越高说明甲草胺被土壤吸附后解吸就越容易,对周围环境特别是水体环境造成二次污染的可能性就相对较大.

表 3 甲草胺在 3 种土壤中解吸迟滞系数			
土壤	S1	S2	S3
I_H	0.718	0.997	0.781

2.2 DOM 对甲草胺在土壤中吸附解吸的影响

图 3 为在不同 DOM 质量浓度条件下,甲草胺在土壤中吸附-解吸等温线.各吸附解吸等温线的 Freundlich 方程拟合参数及结果见表 4.可以看出: Freundlich 方程能很好地拟合甲草胺在不同 DOM 质量浓度下的吸附解吸等温线 ($R^2 > 0.858$); 加入 DOM 后抑制了土壤对甲草胺的吸附同时增加了甲草胺从土壤中的解吸; n 值均小于 1,说明吸附-解吸等温线均表现出非线性,且随着 DOM 质量浓度增加,吸附等温线拟合参数 n 值从 0.526 降至 0.371,即吸附等温线向非线性转变;随着 DOM 质量浓度增加,解吸等温线拟合参数 n 值从 0.732 增至 0.891,即解吸等温线向线性转变.

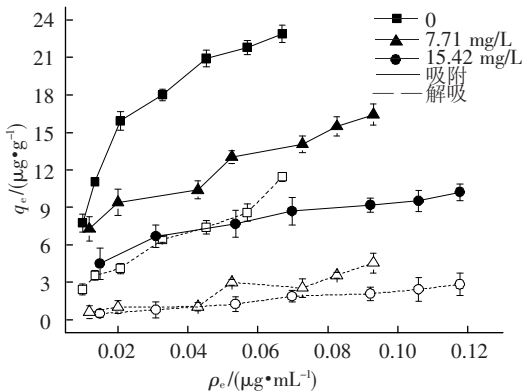


图 3 不同质量浓度的 DOM 对甲草胺在 S1 中吸附和解吸的影响

表 4 甲草胺与不同质量浓度 DOM 共存时的 Freundlich 方程吸附解吸拟合参数

DOM mg · L ⁻¹	吸附			解吸		
	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
0	103.150	0.526	0.931	72.298	0.732	0.98
7.71	38.337	0.374	0.969	32.247	0.907	0.858
15.42	22.630	0.371	0.979	15.784	0.891	0.985

Leboeuf 等^[14-15]认为,土壤中有有机质按性质可分为两大类:一类是高度无定形肿胀的组分且分布着低能吸附点位,另一类是结构紧实有序的组分且分布着高能吸附点位.有机物根据其自身

物理化学性质在这两类组分上的吸附性能和结合能力不同。DOM 是一类成分复杂的混合物,不同物质中提取的 DOM 差异很大,这包括脂肪链和苯环含量、亲水 P 疏水性组分、分子量组成与分布以及元素组成比例(C、H、O、N、S)等^[16]。加入 DOM 后土壤对甲草胺吸附减少可能是加入的 DOM 与土壤有机质相互作用,通过竞争作用占据了土壤有机质中活性吸附位点或与甲草胺通过 $\pi-\pi$ 键、分配和疏水作用形成配合物促进了甲草胺在溶液中的溶解所致^[17]。吸附解吸是一个同时发生的动态平衡过程,未加入 DOM 时,甲草胺在土壤中高能和低能吸附点位上吸附,解吸过程多发生在低能吸附点位。产生解吸滞后现象就是因为有机物与高能吸附点位结合不易脱附。加入 DOM 后,同样是因为竞争效应,DOM 占据结合力较强的高能吸附点位,造成了甲草胺与高能吸附点位的阻断,从而提高了甲草胺的解吸量。

3 结 论

1) 3 种土壤对甲草胺的吸附量差异较大,吸附量大小依次为: $S_1 > S_2 > S_3$; 甲草胺在 3 种土壤上的解吸过程都存在着明显的迟滞性,3 种土壤解吸滞后性系数 (I_H) 顺序依次为 $I_{HS2} > I_{HS3} > I_{HS1}$ 。

2) DOM 能降低甲草胺在土壤中的吸附量,同时提高甲草胺在土壤中的解吸量。

参考文献:

- [1] HILLER E, CERNANSKY S, ZEMANOVA L. Sorption, degradation and leaching of the phenoxyacid herbicide MCPA in two agricultural soils [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2010, 19(2): 315–321.
- [2] WANG H L, LIN K D, HOU Z N, *et al.* Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars [J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(2): 283–289.
- [3] CHIRBSIDE A E M, RITTER W F, RADOSEVICH M. Biodegradation of aged residues of atrazine and alachlor in a mix-load site soil [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2009, 41(12): 2484–2492.
- [4] CLAY S A, MOORMAN T B, CLAY D E, *et al.* Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material [J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(5): 1348–1353.
- [5] KOCHERGINSKY N M, STUCKI J W. Sorption, diffusion, and desorption of alachlor in oxidized and reduced smectite membranes [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(17): 3574–3578.
- [6] QIANG Z M, LIU C, DONG B Z, *et al.* Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O-3/H₂O₂ advanced oxidation process [J]. Chemosphere, 2000, 78(5): 517–526.
- [7] CELIS R, BARRIUSO E, HOUOT S. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects [J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(6): 1348–1356.
- [8] FLORES-CEPEDES F, GONZALEZ-PRADAS E, FERNANDEZ-PEREZ M, *et al.* Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil [J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31(3): 880–888.
- [9] ZHANG R, CUI J, ZHU H M, *et al.* Effect of dissolved organic matters on napropamide availability and ecotoxicity in rapeseed (*Brassica napus*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(5): 3232–3240.
- [10] KALBITZ K, SOLINGER S, PARK J H, *et al.* Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review [J]. Soil Science, 2000, 165(4): 277–304.
- [11] SANDER M, PIGNATELLO J J. On the reversibility of sorption to black carbon: distinguishing true hysteresis from artificial hysteresis caused by dilution of a competing adsorbate [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(3): 843–849.
- [12] PUSINO A, PINNA M V, GES C. Azimsulfuron sorption-desorption on soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52: 3462–3466.
- [13] BRAIDA W J, PIGNATELLO J J, LU Y, *et al.* Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 409–417.
- [14] LEOEUF E J, WEBER, W R. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymerbased model [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(6): 1687–1702.
- [15] DOHL S D, RICE J A. Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(8b): 929–936.
- [16] 周立祥. 陆地生态系统中水溶性有机物动态及其环境学意义[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11): 2019–2015.
- [17] 占新华. 农业土壤中水溶性有机物对多环芳烃(菲)环境行为影响及其机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2005.

(编辑 刘 彤)