

除草剂毒草胺在土壤中的吸附和淋溶特性*

孔德洋¹ 许 静¹ 李 屹² 吴文铸¹ 韩志华¹
葛 峰¹ 单正军^{1**}

(1. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京, 210042; 2. 国家水专项管理办公室, 北京, 100029)

摘 要 为研究毒草胺在土壤中的迁移特性,分别利用振荡平衡法和土柱淋溶法测定了毒草胺在不同土壤中的吸附和淋溶特性,并讨论了其影响因素.结果表明,毒草胺在 3 种供试土壤上的吸附特性能较好地用 Freundlich 吸附等温线拟合,吸附常数 K_d 为 0.34—2.96 $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1}$,很难被土壤吸附,吸附与土壤有机质含量呈显著正相关.毒草胺在土壤中具有较强的淋溶性,淋溶速率:江西红壤 > 太湖水稻土 > 东北黑土,淋溶性强弱与毒草胺在土壤中的吸附性以及土壤粒径分布有关.

关键词 毒草胺, 吸附, 淋溶.

土壤是农药在环境中的“贮藏库”,也是向水、大气等其它环境介质转移的“集散地”.除草剂在水-土壤界面间的吸附/解吸过程是其在土壤-水环境中归趋的主要支配因素,也是影响该农药在环境中生物有效性和持久性的重要因素^[1-2].农药在土壤中的吸附和淋溶特性决定了其在土壤中的迁移性,是评价其环境行为的重要指标,特别与其对地下水污染的风险密切相关.农药本身的理化性质及土壤特性是决定其在土壤中的吸附性和淋溶性的重要因素^[3-4].

毒草胺(Propachlor)是一种选择性芽前除草剂,由于其具有杀草谱宽、使用方便且对稻苗生长安全等优点,因此广泛应用于玉米、棉花、大豆、花生、蔬菜田中防除一年生禾本科杂草及某些阔叶杂草.毒草胺作为一种被广泛应用的农用化学品,其对环境的毒性影响及其在环境和农作物中的降解及残留情况在国外一直备受关注^[5-10],但对其在环境中的迁移规律研究甚少.

本文为研究毒草胺在环境中的迁移特性,测定了毒草胺在不同土壤中的吸附和淋溶特性,探讨了土壤理化性质影响,为毒草胺的安全合理使用提供相应的生态环境资料和科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

毒草胺,纯度 96%,由江苏常隆化工有限公司提供.无水硫酸钠、氯化钙等均为分析纯南京化学试剂厂生产;甲醇、乙腈为色谱纯,购自德国 Merck 公司.

试验土壤为江西红壤、太湖水稻土、东北黑土等 3 种具有代表性的土壤,经风干,研碎,待用.其基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of soils tested

供试土壤	pH (水土比 = 2.5)	有机质含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	阳离子代换量/ ($\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$)	土壤质地(体积百分比)/%		
				粘粒 <0.002 mm	粉粒 0.002—0.05 mm	砂粒 >0.05 mm
江西红壤	5.29	9.94	10.60	16.5	67.7	15.8
太湖水稻土	7.18	29.0	22.7	19.7	76.2	4.1
东北黑土	6.59	52.1	32.4	15.8	72.9	11.3

2012 年 2 月 10 日收稿.
* 国家自然科学基金(41101307)资助.
* * 通讯联系人, E-mail: szj@nies.org

主要仪器:高效液相色谱仪,配 PDA 检测器(Waters2695/2996,美国);恒温振荡器(E24A, New Brunswick Scientific,美国生产);蠕动泵(上海沪西分析仪器有限公司);高速冷冻离心机(HITACHI, 日本).

1.2 实验方法

1.2.1 土壤吸附实验

准确称取上述供试土壤(过 0.25 mm 筛)10.0 g 于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 100 mL 不同浓度的毒草胺溶液-CaCl₂溶液. 加塞后置于恒温振荡器中,于(25 ± 1) °C 下振荡 24 h 后,将土壤悬浮液转移至离心管中离心(8000 r·min⁻¹, 5 min),取上清液过 0.45 μm 水相滤膜,HPLC 分析测定.

1.2.2 土柱淋溶实验

实验土柱为内径 5 cm、长度 30 cm 的聚四氟乙烯管,顶部和底部配有螺旋口的螺母. 实验时,在底部垫 1 层滤纸,装 1 cm 厚的石英砂,称取经风干、过 20 目筛的供试土壤填充(27 ± 0.2) cm,底部渗透,使其充分被水湿润;供试农药滴加于 5 g 左右供试土壤中,待溶剂挥发干后,混匀后均匀加至于土柱顶部,然后覆盖 1 cm 厚的石英砂. 以 30 mL·h⁻¹的速度加蒸馏水淋洗,计 10 h 300 mL,收集淋出液,HPLC 分析测定. 在实验过程中,设置一组平行样品.

利用专用工具,将土柱取出,均匀切成 9 段,分别测定其中毒草胺残留量.

1.2.3 样品提取

水样:水样经 0.45 μm 水相滤膜过滤后,直接用液相色谱进样测定.

土样:取土壤样品于 200 mL 具塞三角瓶中,加乙腈 50 mL 振荡提取 30 min,离心、过滤,并用 30 mL 乙腈重复上述步骤. 合并滤液后移入 250 mL 分液漏斗中,加少许氯化钠萃取两次,合并有机相萃取液,50 °C 旋转蒸干,乙腈(色谱纯)定容,待液相色谱测定分析.

1.2.4 液相色谱测定条件

色谱柱 4.6 mm × 250 mm × 5 μm Symmetry ShieldTM RPC18 柱;流动相甲醇:水 = 50:50 (V/V);流速 1.00 mL·min⁻¹;进样量 10 μL;波长 221 nm;柱温 30 °C;保留时间 11.3 min.

在上述条件下,土壤中毒草胺添加浓度在 0.50—10.0 mg·kg⁻¹ 浓度范围内,回收测定结果为 83.6%—89.7%.

2 结果与讨论

2.1 毒草胺在土壤中的吸附特性

预试验表明,毒草胺与土壤溶液接触振荡 24 h 后,吸附达到平衡. 分别采用线性吸附等温方程与 Freundlich 方程 2 种模型来描述土壤吸附浓度与溶液平衡浓度的关系. 拟合的吸附等温线回归结果列于表 2.

表 2 毒草胺在土壤中的线性吸附等温方程与 Freundlich 方程拟和比较
Table 2 Comparison on the fitness of the Langmuir equation and the Freundlich equation for adsorption isotherms of propachlor on soils

供试土壤	线性吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
	$K_d/(mL \cdot g^{-1})$	$C_0/(mg \cdot kg^{-1})$	R	$K_d/(mg^{1-n} \cdot L^n \cdot kg^{-1})$	$1/n$	R
江西红壤	0.10	0.22	0.972	0.34	0.502	0.995
太湖水稻土	0.60	1.17	0.759	1.71	0.646	0.860
东北黑土	0.83	2.01	0.795	2.96	0.470	0.896

从表 2 中可以看出,毒草胺在 3 种土壤中的吸附用 Freundlich 方程拟合时相关系数值要比用线性方程拟合时相关系数好,故采用 Freundlich 描述相对更为合理,吸附常数 K_d 为 0.34—2.96 mg¹⁻ⁿ·Lⁿ·kg⁻¹. 有关研究表明,对于有机质含量中等和较高的土壤,疏水性农药在其中的吸附一般符合线性分配机理,极性或弱极性农药在土壤、沉积物上的吸附,吸附等温线可以用 Freundlich 方程拟合^[11]. 毒草胺水溶性

较强,为弱极性农药,该实验结果也符合该研究规律.

K_d 表示了土壤对农药的吸附能力,其值越大,则吸附能力越大. 由表 2 可知,得出 3 种土壤对毒草胺的吸附能力顺序为东北黑土 > 太湖水稻土 > 江西红壤. 根据国家环保部颁布的《化学农药环境安全评价试验准则》^[12-14], K_d 值小于 5,属难吸附农药,由此判断毒草胺在大多数土壤上属于难吸附农药.

2.2 毒草胺在土壤中的吸附自由能

土壤吸附自由能的变化是反映土壤吸附特性的重要参数,根据其变化的大小,可以推断农药被土壤吸附的程度与机制. 当自由能变化值小于 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,为物理吸附,反之为化学吸附^[15]. 农药在土壤上吸附的自由能变化可以用下式计算:

$$\Delta G = -RT\ln K_{oc}$$

式中, ΔG 为吸附时自由能变化, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数,数值为 $8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

毒草胺在 3 种土壤上吸附自由能的变化 ΔG 列于表 3 中. 由表 3 中可以看出, ΔG 的值均为负值,说明吸附为自发过程^[16];同时, ΔG 均小于 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,也说明为物理吸附^[15]. 毒草胺在上述土壤中的吸附为可逆过程,该农药进入土壤后,可能会发生解吸作用,随水淋溶进入地下水.

表 3 土壤对毒草胺吸附自由能变化
Table 3 Changes of free energy for Propachlor adsorption by soil

供试土壤	$K_d/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1})$	$K_{oc}/(\text{mL}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
江西红壤	0.34	34.2	-8.75
太湖水稻土	1.71	59.0	-10.10
东北黑土	2.96	56.8	-10.00

2.3 毒草胺在土壤中吸附的影响因子分析

农药在土壤上的吸附常数 K_d 与土壤理化性质的相关性研究的结果,不仅可以用于预测农药在不同土壤中的吸附情况,而且可以从中发现影响农药在土壤中吸附的支配因素^[17-18]. 许多研究者曾对多种农药在土壤中的吸附常数 K_d 与土壤的理化性质进行相关性分析,并用于定量预测农药在其它土壤中的吸附情况. 结果表明,农药在土壤中的吸附主要受农药的性质、土壤有机质及粘土矿物等因素支配^[19-20]. 其中土壤的有机质含量是影响农药吸附大小的一个重要的因素^[21-22].

对比毒草胺在 3 种土壤中的吸附常数 K_d 与土壤性质的关系,可以看出, K_d 与土壤有机质含量具有很好的相关性,而与 pH 值等其它土壤性质相关性不强. 所以,有机质含量是影响土壤对毒草胺吸附性的主要因素,即有机质含量越高,土壤对毒草胺的吸附能力越强. 从 3 种土壤的有机质含量可以得出,东北黑土的有机质含量最多,吸附点位就较多,所以吸附性最强,而江西红壤有机质含量相对较低,对毒草胺的吸附很小,容易对地下水形成污染.

2.4 毒草胺在 3 种典型土壤中的淋溶特性

淋溶是指污染物随渗透水在土壤中沿土壤垂直剖面向下的运动,是污染物在水-土壤颗粒之间吸附-解吸或分配的一种综合行为. 淋溶的发生主要是由于溶解于土壤间隙水中的污染物随土壤间隙水的垂直运动而不断向下渗滤,它能使污染物进入地下水而造成污染^[23].

毒草胺在不同土层及淋洗液中的残留情况见图 1. 由图 1 可知,土层中,毒草胺在东北黑土的 9—18 cm段农药残留占总量的 50% 以上,在江西红壤中的 18—27 cm 段农药残留占总量的 50% 以上,而在太湖水稻土中,农药残留主要集中在 0—9 cm 段(占近 80%). 红壤土柱淋洗液中有高浓度的毒草胺残留检测,水稻土土柱淋洗液中也有少量检测,而在东北黑土土柱的淋洗液中没有检出毒草胺残留. 由此可以看出,毒草胺在红壤中具有较强的淋溶性,容易随雨水淋溶到下层土壤,而在黑土中则不容易淋溶. 毒草胺在土壤中的淋溶性能主要决定于土壤的有机质含量及砂粒含量^[24]. 由前面 3 种土壤的理化性质及前面的吸附实验结果可以看出,东北黑土具有较高的有机质含量,毒草胺容易被土壤吸附,因此难以被淋溶. 红壤有机质含量低,砂粒含量相对较高,因此,对毒草胺的吸附能力较弱,所以容易被淋溶. 太湖水稻土的有机质含量在黑土及红壤之间,吸附性能也介于二者之间,但其砂粒含量较低,因而,其在土壤中比之红壤,难以被淋溶,但由于其吸附性能不是很强,因此,也有少量毒草胺被淋溶到淋洗液中.

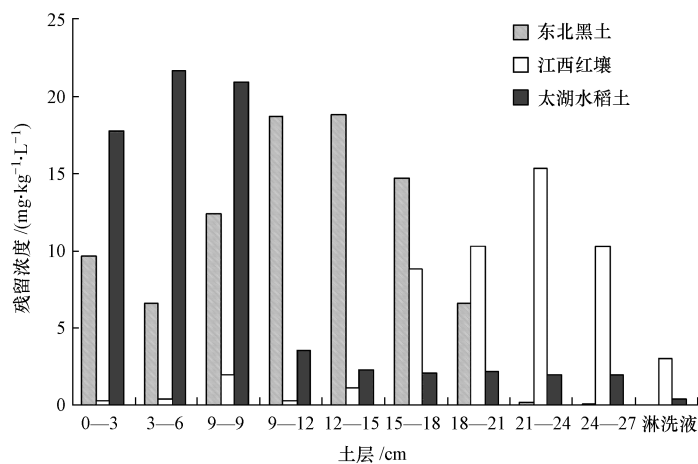


图1 毒草胺在土柱各层及淋洗液中的淋溶分布
Fig.1 Propachlor residues in soil column layers and eluent

水溶解度 $>30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 土壤 $K_{oc} < 300$, 土壤降解半衰期 $> 14\text{ d}$ 的农药容易导致地下水污染^[14]. 毒草胺具有很强的水溶性, 在有机质含量低的土壤中难降解, 移动性较强, 对地表水和地下水造成污染的可能性较大.

3 结论

(1) 毒草胺在3种供试土壤上的吸附能用 Freundlich 方程吸附等温线较好地拟合, 吸附能力顺序为东北黑土 $>$ 太湖水稻土 $>$ 江西红壤, 吸附常数 K_d 在 $0.34\text{—}2.96\text{ mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 吸附性能较差, 吸附过程为自发的物理吸附. 影响吸附的因素主要是有机质含量, 有机质含量高, 对毒草胺的吸附就强.

(2) 毒草胺在3种供试土壤中均有一定的淋溶性, 淋溶性的强弱与土壤的吸附特性及土壤的粒径分布具有较强的相关性. 有机质含量越低, 砂粒含量越高, 淋溶性越强.

(3) 毒草胺在土壤中不易被吸附, 具有较强的淋溶性, 结合毒草胺的吸附和降解特性, 该农药对地下水的污染具有一定的风险, 特别是有机质含量低, 砂粒含量高的土壤, 应引起高度关注.

参 考 文 献

[1] 刘维屏,季瑾. 吸附、脱附-农药在土壤-水环境中归趋的主要支配因素[J]. 中国环境科学,1996,16 (1): 25-30

[2] 叶常明. 除草剂在土壤中的吸附行为研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2002, 3(5):1-6

[3] Felsot Allan, Wilson Jean. Adsorption of carbofuran and movement on soil thin layers [J]. Bull Environm Contam Toxicol, 1980,24:778-782

[4] 刘广良,戴树桂,钱芸. 农药涕灭威在土壤中的不可逆吸附行为 [J]. 环境科学学报, 2000,20(5):597-602

[5] Konopka A. Anaerobic degradation of chloroacetanilide herbicides[J]. Appl Micorobiol Biotechnol, 1994,42:440-445

[6] Yen J H, Chang S L, Wu C C, et al. Behavior of acetanilide herbicides in soil and the possibility of groundwater contamination[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2005,75:1086-1093

[7] Donald T W, Walter H G, Doald J L. Propachlor heibicide reisduue studies in cabbage using modified analutical procedure [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1983,31: 585-587

[8] 徐会娟,何红波,武叶叶,等. 氯乙酰胺类除草剂的环境行为和生态效应研究[J]. 土壤通报,2009,40(5):1226-1232

[9] 徐军,邱星辉,曹宏,等. 氯乙酰胺类除草剂微生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报,2004,10(3):389-393

[10] 汤新慧. 除草剂诱发蟾蜍蝌蚪红细胞微核的研究[J]. 中国环境科学,1998,18(2):162-165

[11] Kan A T, Fu G. Adsorption/desorption hysteresis in organic pollution and soil/sediment [J]. Environ Sci Technol, 1994,28: 859-867

[12] 国家环境保护局. 化学农药环境安全评价试验准则(一)[J]. 农药科学与管理, 1990,(2):1-5

[13] 国家环境保护局. 化学农药环境安全评价试验准则(二)[J]. 农药科学与管理, 1990,(3):3-5

[14] 国家环境保护局. 化学农药环境安全评价试验准则(三)[J]. 农药科学与管理, 1990,(4):4-9

[15] Jana T K, Das B. Sorption of carbaryl (1-naphthyl N-methyl carbamate) by soil [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1997, 59:65-71

[16] Pionker H B, Glotfelty D E, Lucas A D. Pesticide contamination of groundwater in the Mahatango Greek watershed [J]. J Environ Qual,

1988,17(1):76-84

[17] 王琪全,刘维屏. 除草剂灭草烟在土壤中的吸附、脱附 [J]. 中国环境科学, 1998,18(4):314-318

[18] 李克斌,刘广深,刘维屏. 酰胺类除草剂在土壤上吸附的位置能量分布分析 [J]. 土壤学报, 2003,40(4):574-580

[19] 单艾娜,卢丽英,许景钢,等. 咪唑乙烟酸在东北地区四种代表性土壤中的吸附特征[J]. 环境化学,2011,30(3):668-672

[20] Weber J B, Swain L R. Sorption of diniconazole and metolachlor by four soils, calcium organic matter and calcium-montmorillonite [J]. Soil Sci, 1993,156 (3): 171-177

[21] Mallawatantri A P, Mulla D J. Herbicide adsorption and organic carbon contents on adjacent low-input versus conventional farms[J]. Environ Qual, 1992, 21:546-551

[22] Gonzalez-Pradas E, Fernandez-PerezM, Villafranca-SanchezM, et al. Use of bentonite and humic acid as modifying agents in alginate-based controlled-release formulations of midaloprid [J]. Pestic Sci, 1999, 55:546-552

[23] 张瑾,闫书军. 农药在土壤中淋溶迁移影响因素研究进展[J]. 安徽建筑工业学院学报,2008,16(4):38-45

[24] 王玉军,张铎,李文朋,等. 毒死蜱在土壤中的淋溶规律[J]. 农药,2012,51(2):114-116

Adsorption and leaching behavior of herbicide propachlor in soils

KONG Deyang¹ XU Jing¹ LI Yi² WU Wenzhu¹ HAN Zhihua¹
GE Feng¹ SHAN Zhengjun^{1*}

(1. Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection of the People’s Republic of China, Nanjing, 210042, China; 2. National Major Science and Technology Program Management Office for Water Pollution Control and Treatment, Beijing, 100029, China)

ABSTRACT

The adsorption and the leaching of a herbicide propachlor in three soils from China were examined using batch equilibrium method and column leaching method in order to understand the attenuation of this chemical in environment. Propachlor was difficult to be adsorbed by soil (K_d values ranged from 0.34 to 2.96 $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1}$), and its adsorption could finally be denoted by linear isotherm. Adsorption of propachlor was primarily related to the soil organic matter content. Propachlor was easy to be leached into low surface soil and brought some risks to groundwater, and the order of leaching rate of three soils was red soils of Jiangxi red soil > Taihu Lake paddy soil > black soils of Northeast.

Keywords: propachlor, adsorption, leaching.