

草萘胺在黄泥土不同粒径微团聚体上的吸附行为

马爱军，何任红，张 丽
(江苏农林职业技术学院，江苏句容 212400)

摘 要：采用超声分散法提取了太湖地区黄泥土中不同粒径的团聚体颗粒，用批次吸附试验的方法研究了除草剂草萘胺在各团聚体颗粒组上的吸附特点。结果表明，不同粒径微团聚体的草萘胺吸附等温线均可用 Freundlich 方程定量描述， K_f 值介于 5.56 ~ 11.40 之间，以粒径 $<0.002\text{ mm}$ 和 $2.00 \sim 0.25\text{ mm}$ 两个粒组吸附容量最大，粒径 $0.25 \sim 0.02\text{ mm}$ 和 $0.02 \sim 0.002\text{ mm}$ 两个粒组吸附容量较小。在各团聚体粒组中对土壤吸附草萘胺相对贡献率最大的是粒径 $<0.002\text{ mm}$ 粒组。由于颗粒细小的微团聚体更易于在土壤-水环境中迁移，因此，草萘胺在黄泥土上的这种分布特点对环境的潜在影响不容忽视。

关键词：草萘胺；微团聚体；吸附；黄泥土

中图分类号：X53

土壤是农药在环境中的“贮藏库”与“集散地”，农田施用的农药大部分残留于土壤环境介质中。农药在土壤上的吸附-解吸是农药在土壤-水环境中归趋的主要支配因素，也是支配该农药在环境中的生物有效性和持久性的重要因素之一^[1-2]。由于土壤团聚体颗粒是土壤最基本的物质和功能单元，不同粒级的土壤因其在组成和性质上存在很大差异，它们对进入土壤的有机毒物和重金属的束缚能力以及生物有效性等方面都存在差别^[3]。因此，开展农药在土壤微团聚体上吸附行为的研究，有助于揭示农药等污染物在土壤-水环境介质中迁移的机理，可以为预防和预测农药等污染物对环境的潜在影响以及为今后进行污染土壤的修复提供理论依据。

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^[4]。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 级试剂，购自美国 Tedia 公司；其余化学试剂均为

分析纯。供试黄泥土采于江苏省吴江市（ferric-accumulic stangnic anthrosols），是太湖地区一种典型的水稻土。土壤风干磨细后过 20 目筛，部分过 2 mm 筛用来制备土壤粒组。供试样品（0 ~ 20 cm）的土壤理化性状见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

pH	有机 C (g/kg)	全 N (g/kg)	CEC (cmol/kg)	<2 μm 颗粒 (g/kg)
5.02	11.98	1.89	19.28	316.8

1.2 土壤微团聚体分离

土壤微团聚体的分离参照水稳性团聚体颗粒分离方法^[5-6]。具体步骤为：称取 50.0 g 土壤于玻璃烧杯中，水土比为 10:1，浸泡过夜，将烧杯放入超声波发生器（KQ-250B）清洗槽中，300 mA，21.5 KHz 分散 30 min。用铜筛湿分法分离出 $2.00 \sim 0.25\text{ mm}$ 粒径的土壤颗粒；继而用虹吸-沉降法分离出 $0.25 \sim 0.02\text{ mm}$ 粒径的土壤颗粒；依据 Stokes 定律计算沉降时间，离心分离出 $0.02 \sim 0.002\text{ mm}$ 和 $<0.002\text{ mm}$ 的土壤颗粒。将制得的各粒组样品用冷冻干燥仪（thermo savant）冻干，备用。各粒组土粒的理化性质见表 2。

①基金项目：江苏省高校自然科学研究项目（05KJD210070）资助。
作者简介：马爱军（1969—），女，辽宁大连人，博士，副教授，主要从事环境污染化学研究。E-mail: maaijunz@163.com

表2 微团聚体颗粒组的基本性质

Table 2 Basic properties of separated particle-size fractions

粒径 (mm)	有机 C (g/kg)	全 N (g/kg)	游离氧化铁 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	质量分率 (g/kg)
2.00 ~ 0.25	26.2	3.21	21.86	19.2	54.3
0.25 ~ 0.02	11.5	1.73	12.84	11.9	293.7
0.02 ~ 0.002	10.7	1.7	13.55	18.6	335.2
<0.002	14.7	2.66	26.24	21.8	316.8

1.3 吸附试验

分别称取已制备的不同粒组微团聚体样品各 1.00 g 于小三角瓶中, 按照水土比为 10:1 加入 10 ml 含有不同浓度草萘胺的 0.01 mol/L CaCl_2 溶液, 并均加入 5 mmol/L NaN_3 溶液作为抑菌剂, 使土壤悬浊液中草萘胺的起始浓度梯度为 1.0、2.5、5.0、7.5、10.0 mg/L。在 25℃ 下于 200 r/min 的水平振荡机上振荡 24 h 后, 12000 r/min 下离心 15 min, 过滤, 滤液中草萘胺浓度用 HPLC 测定, 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。以上处理均做 3 个重复。

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-C 18 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm), 流动相为乙腈/水 = 60/40; 流速 1.2 ml/min; 检测波长 $\lambda = 210$ nm; 进样量 4 μl 。该色谱条件下草萘胺保留时间为 7.4 min。

2 结果与讨论

2.1 草萘胺在不同微团聚体颗粒组上的吸附等温线

图 1 是草萘胺在黄泥土及其各团聚体粒组上的吸附等温线。土壤对草萘胺的吸附等温线可用 Freundlich 方程来定量描述:

$$\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_e$$

其中, C_s 为单位质量土壤吸持的草萘胺量 (mg/kg); 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, 反映吸附强度; $1/n$ 反映吸附的非线性程度。草萘胺在黄泥土及其各团聚体粒组上的吸附均能很好地符合 Freundlich 方程。从图 1 中可以看出, 在试验的浓度范围内随着液相中草萘胺的浓度升高, 草萘胺在各粒组上的吸附量不断增加。在一定的浓度范围内, 吸附量迅速增加, 然

后又趋于平缓, 这样整个曲线呈一定的“S”形。表 3 是采用 Freundlich 方程拟合的结果, 从图 1 和表 3 可以发现, 草萘胺在黄泥土及其不同微团聚体颗粒上的吸附容量差别较大, K_f 值变化在 5.56 ~ 11.40 之间。不同粒径微团聚体对草萘胺吸附能力由大到小依次为 <0.002 mm、未分级土壤、2.00 ~ 0.25 mm、0.25 ~ 0.02 mm、0.02 ~ 0.002 mm。

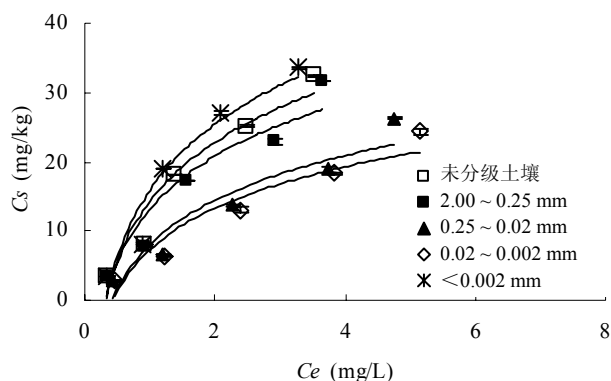


图1 草萘胺在不同微团聚体上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of napropamide of separated particle-size fractions

表3 Freundlich 方程拟合草萘胺吸附等温线的参数

Table 3 Freundlich parameters for napropamide adsorption isotherms of separated particle-size fractions

粒径 (mm)	K_f	K_{foc}	$1/n$	R^2
未分级土壤	10.02	836.65	0.95	0.972
2.00 ~ 0.25	9.51	362.9	0.918	0.982
0.25 ~ 0.02	6.01	522.6	0.992	0.994
0.02 ~ 0.002	5.56	519.6	0.903	0.997
<0.002	11.4	775.5	1.053	0.949

2.2 草萘胺在不同微团聚体颗粒组上的吸附特点及其环境意义

通过比较各团聚体颗粒组的草萘胺富集系数可发现(表 4), 除 <0.002 mm 粒组中草萘胺富集系数高于未分级土壤外 (达到 1.14), 其余各粒组中草萘胺的吸附量均低于未分级土壤, 并且随着团聚体粒径的减小呈递减趋势。普遍认为, 细小的团聚体颗粒对有机污染物的吸附能力大于较粗的颗粒^[7-9], 但本研究中, 2.00 ~ 0.25 mm 颗粒组的草萘胺吸附量远高于 0.25 ~ 0.02 mm 和 0.02 ~ 0.002 mm 颗粒组, 仅次于 <0.002 mm 粒组, 这与李久海等^[10]的太湖地区不同粒组水稻土对芘的吸附结果相一致。

表 4 微团聚体颗粒组的草萘胺富集系数及贡献率

Table 4 Enrichment ratios and contribution ratios of naporamide of separated particle-size fractions

粒径 (mm)	富集系数	贡献率 (%)
2.00 ~ 0.25	0.95	5.15
0.25 ~ 0.02	0.60	17.62
0.02 ~ 0.002	0.55	18.60
<0.002	1.14	36.04

有机质与黏土矿物是土壤的重要组成部分, 直接影响着有机污染物在土壤中的吸附行为。有机污染物在土壤中的吸附机理目前主要有两种理论, 即传统的吸附理论和分配理论。有研究者认为土壤对非极性污染物的吸附与土壤有机质含量直接相关^[11-12], 因此, 通过土壤有机 C 标化的分配系数 K_{oc} 可以预测污染物在土壤中的迁移。但是, 土壤对含极性基团的中等极性 or 强极性有机物的吸附, 除分配作用外, 吸附质与矿物表面作用对吸附也作出一定贡献^[13], 甚至有时吸附质与矿物表面作用比有机质作用还重要^[14-15]。马爱军等^[16]研究发现土壤有机 C 对草萘胺的吸附起决定作用, 而黏土矿物对其吸附作用并不强; 红外分析结果进一步表明, 草萘胺可能通过脂肪族分配及疏水吸附等形式与胡敏酸发生了结合。

在本研究中将 Freundlich 方程中的吸附常数 K_f 用有机 C 标化后得到了有机 C 标化了的分配系数 K_{foc} (表 3)。通过比较各团聚体 K_{foc} 值可看出, 粒径 2.00 ~ 0.25 mm 粒组的亲和力最小, 0.25 ~ 0.02 mm 和 0.02 ~ 0.002 mm 颗粒组次之, <0.002 mm 粒组中的有机 C 对草萘胺的亲和力最大。这可能是由于粒径不同的土壤微团聚体中有机 C 的组成和性质不同所致, 如 C/N、芳香化程度等。2.00 ~ 0.25 mm 颗粒组可能由于较粗的土粒中主要包含一些新鲜或轻度分解的植物体或有机残渣, 所以有机 C 含量高^[6,17], 它们在实验室短时间的吸附过程中表现出很强的吸附能力, 能很快地吸附液相中的草萘胺, 所以表现吸附量较大。但在田间条件下, 2.00 ~ 0.25 mm 粒组中的这些有机物较易分解, 其吸附的污染物很可能被释放出来而重新进行分配。而 <0.002 mm 粒组中的有机质分解程度较高, 主要含有芳香族和脂肪族结构, 与污染物有较强的亲和力, 吸附量很大, 且通常很难降解^[18]。丁爱芳等^[19]在研究太湖地区几种水稻土团聚体颗粒组中 PAHs 分布时也发现, <0.002 mm 团聚体粒组中有机质的

腐殖质化和缩合程度较高, 因而 PAHs 在这一颗粒组中的分布也最多。

由于土壤团聚体颗粒是土壤最基本的物质和功能单元, 考虑团聚体颗粒组在土壤中的质量分数, 各团聚体粒组中对黄泥土吸附草萘胺的相对贡献率有一定差异 (团聚体颗粒的草萘胺吸附量占未分级土壤中草萘胺吸附总量的百分比, 表 4)。在各团聚体粒组中相对贡献率最大的是粒径 <0.002 mm 粒组, 达到 36.04%, 相当于 0.25 ~ 0.02 mm 和 0.02 ~ 0.002 mm 两个粒组的贡献率之和。虽然 2.00 ~ 0.25 mm 粒组的草萘胺富集系数较高, 但由于该粒径团聚体的质量分数较低, 因此相对贡献率也较小, 只有 5.15%。

值得注意的是, 草萘胺在黄泥土团聚体颗粒上的这种分布特点将对其在土壤-水环境中的归趋产生重要影响。由于吸持在土壤固相上的污染物通常难以移动, 但是土壤中发生的物理化学变化会导致团聚体颗粒从土壤中分离出来并在环境中扩散^[20]。通常粒径细小的颗粒组是水体悬浮颗粒物的重要组成部分, 在适宜的条件下可进行长距离运输, 这时原本吸持在土壤固相上不易移动的污染物也会通过水中可移动的团聚体颗粒加速运移。由此很可能会引起污染物在更大范围内广泛扩散, 对水体质量构成潜在威胁。

3 结论

黄泥土不同粒径团聚体颗粒组对草萘胺的吸附存在差异, 吸附容量由大到小依次为 <0.002 mm、2.00 ~ 0.25 mm、0.25 ~ 0.02 mm、0.02 ~ 0.002 mm。考虑团聚体颗粒组在土壤中的质量分数, 各团聚体粒组中对土壤吸附草萘胺的相对贡献率最大的是粒径 <0.002 mm 粒组。由于这些细小的团聚体更易在环境中广泛迁移, 因此草萘胺在黄泥土上的这种分布格局具有一定的环境风险。

参考文献:

- [1] 刘维屏, 季瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素—吸附和脱附. 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. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3 (5): 1-6
- [3] Schulten HR, Leunweber P. New insights into organic-mineral particles: Composition, properties and models of molecular structure. Bio. Fertil. Soils, 2000, 30:

- 399-432
- [4] 张玉聚, 孙化田, 王春生主编. 除草剂及其混用与农田杂草化学防除. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 66-76
- [5] 熊毅, 张敬森, 傅积平, 等. 土壤胶体 (第二册). 北京: 科学出版社, 1983: 355-426
- [6] Amelung W, Zech W, Zhang X, Follett RF, Tiessen H, Knox E, Flach KW. Carbon, nitrogen, and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 172-181
- [7] de Jonge LW, de Jonge H, Moldrup P, Jacobsen O, Christensen B. Sorption of prochloraz on primary soil organomineral size separates. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29: 206-213
- [8] Müller S, Wilcke W, Kanchanakool N, Zech W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in density fractions of urban soils in Bangkok, Thailand. *Soil Science*, 2001, 166: 672-680
- [9] Krauss M, Wilcke W. Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, 66: 430-437
- [10] 李久海. 多环芳烃 (芘) 在水稻土及其不同粒组中的吸附和老化效应 (博士学位论文). 南京: 南京农业大学, 2003: 5-7
- [11] Xia G, Ball WP. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 262-269
- [12] Xing B, Pignatello JJ. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 792-799
- [13] Li H, Sheng G, Teppen BJ, Johnston CT, Boyol SA. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2003, 67: 122-131
- [14] Sheng G, Johnson CT, Teppen BJ, Boyd SA. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agri. Food Chem.*, 2001, 49: 2899-2907
- [15] Cox L, Hermosín MC, Celis R, Comejo J. Sorption of two polar herbicide in soils and soil clays suspensions. *Wat. Res.*, 1997, 6: 1309-1316
- [16] 马爱军, 何任红, 周立祥. 除草剂草萘胺在土壤-水环境中的吸附行为及其机理. *环境科学学报*, 2006, 26 (7): 1159-1163
- [17] Guggenberger G, Christensen BT, Zech W. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: Lignin and carbohydrate. *Eur. J. Soil Sci.*, 1994, 45: 449-458
- [18] Guggenberger G, Zech W, Haumaier L, Christensen BT. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: II. CPMAS and solution ^{13}C -NMR analysis. *Eur. J. Soil Sci.*, 1995, 46: 147-158
- [19] 丁爱芳, 潘根兴, 李恋卿. 太湖地区几种水稻土团聚体颗粒组中 PAHs 的分布及其环境意义. *环境科学*, 2006, 26 (2): 293-299
- [20] Roy SB, Dzombak DA. Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of conaminants on porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 37: 656-664

Napropamide Sorption in Particle Size Fractions of Paddy Soil

MA Ai-jun, HE Ren-hong, ZHANG Li

(Jiangsu Polytechnic College of Agriculture and Forestry, Jurong, Jiangsu 212400, China)

Abstract: Batch sorption experiments were conducted for a paddy soil in Taihu Lake region to measure napropamide sorption of bulk soil samples and particle size fraction samples separated by ultrasonic dispersion method. Results showed that adsorption isotherm of napropamide can be described well by the Freundlich equation, and coefficient K_f values ranged from 5.56 to 11.40. Higher K_f values was found in <0.002 mm and $2.00 \sim 0.25$ mm size fractions. While taking into consideration of composition of soil size fractions, contribution of <0.002 mm size fraction was highest for napropamide. It suggested that potential negative effect of napropamide on environment couldn't be neglected because napropamide could migrate more easily in soil-water environment via sorption from soil fine-size particles.

Key words: Napropamide, Particle size fractions, Sorption, Paddy soil