

草甘膦对重金属污染土壤中铜、锌淋溶的研究^①

崔玉侠^{1,2}, 王玉军³, 周东美^{3*}, 王慎强³, 肖安云³, 陈玉成^{1,2}

(1 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716;

3 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

Effects of Glyphosate on Leaching of Cu and Zn from Heavy Contaminated Soil

CUI Yu-xia^{1,2}, WANG Yu-jun³, ZHOU Dong-mei³, WANG Shen-qiang³, XIAO An-yun³, CHEN Yu-cheng^{1,2}

(1 College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2 Chongqing Key Lab of Agricultural

Resources and Environment, Chongqing 400716, China; 3 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China)

摘要: 草甘膦分子结构中含有膦酸基、羧基和胺基等, 具有强的络合重金属离子的能力, 从而影响重金属在土壤中的环境化学行为。本文采用土柱淋溶方法, 研究了不同浓度草甘膦溶液(0、5、20 和 50 mg/L)对污染土壤中重金属溶出的影响。草甘膦的存在降低了淋滤液的 pH, 增加了淋滤液中 Cu 和 Zn 的含量。逐层采样并分析了土壤中重金属的生物有效性含量, 发现草甘膦的存在增加了土柱下层土壤重金属的生物有效性浓度。大量使用草甘膦会导致污染土壤中重金属的溶出, 进而污染地下水。

关键词: 草甘膦; 淋溶; 铜; 锌

中图分类号: S153.4

草甘膦是一种广谱灭生性、内吸传导型除草剂。广泛用于果园、胶园、非耕地、免耕地, 是全世界除草剂使用量最大的品种之一, 其年销售值与使用面积均居农药之首。在全国化学农药万吨级品种中, 我国草甘膦年产量位居第 3 位^[1]。草甘膦分子结构中含有膦酸基、羧基和胺基等, 这些基团具有较强的金属络合能力^[2-4], 能与土壤中的金属离子发生络合反应, 从而影响草甘膦或重金属在土壤中的行为。有研究表明, 草甘膦作为有效的诱导试剂能使 Cu 等积累在植物地上部^[5], 但过量使用这种诱导剂将会造成土壤中草甘膦与重金属的复合污染。Morillo 等^[6]发现草甘膦的存在降低了 Cu 在土壤上的吸附量。草甘膦的存在降低了 Zn 离子在土壤上的吸附^[7-8]。

本文利用室内土柱淋溶方法, 探讨草甘膦作为淋滤液对土壤重金属 Cu 和 Zn 淋滤的影响, 为该除草

剂的生态环境效应评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤性质

供试土壤采自浙江富阳, 样品经风干后磨碎, 过 20 目筛, 混合均匀后储藏备用。土壤重金属分析采用 HF-HNO₃-HClO₄ 消化法^[9], 土壤中 Cu 和 Zn 含量分别为 568 mg/kg 和 4279 mg/kg。土壤 pH (1:2.5) 为 7.58, 有机质含量为 20.3 g/kg, 具体分析方法见参考文献^[9]。

1.2 土柱淋溶实验

本实验采用自制土柱淋溶装置, 分别在高 50 cm, 内径 25 cm 的圆形塑料管 (下部为漏斗状) 中装入风干后过 20 目筛的土壤, 共计 4 根柱子。土柱高 25 cm, 每柱土重 1.5 kg。土柱上铺一层石英砂以防土粒溅出,

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (20677064)、国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410808) 和江苏省自然科学基金项目 (bk2007263) 资助。

* 通讯作者 (dmzhou@issas.ac.cn)

作者简介: 崔玉侠 (1983—), 女, 安徽淮北人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学和污染控制的研究。yxui@163.com

淋溶柱底部铺一定量石英砂, 再用一层尼龙布和滤纸将管底封紧, 以防土粒淋出, 同时可过滤淋溶液。将土柱置于支架上, 上部设淋溶装置, 下部用塑料瓶收集淋滤液供分析。

土柱淋溶时分别用浓度为 0、5、20 和 50 mg/L 的草甘膦溶液对土柱连续淋溶 8 h, 每根土柱淋溶总量均为 2 L, 调节淋溶速度为 3 ml/min。淋溶液分别用 pHS-3B 精密 pH 计和电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP) 测定 pH 和重金属浓度, 草甘膦的分析使用液相色谱^[7]。

1.3 土壤中重金属有效态分析

淋溶后每个土柱的土壤按高度均分为 5 份, 自然风干后磨碎, 过 20 目筛, 均匀混合后备用。称取 10 g 淋溶后土壤, 置于 2 组 50 mL 塑料离心管中, 分别加入 20 ml 的 DTPA 浸提剂, 25℃ 恒温振荡 2 h, 离心, 过滤上清液, 用原子吸收分光光度法测定提取液中 Cu、Zn 含量。

2 结果与讨论

2.1 草甘膦对土壤淋滤液 pH 的影响

酸度是控制重金属在土壤上吸附的重要因素之一^[6-8]。图 1 描述了不同浓度草甘膦处理淋滤液 pH 的变化。土壤淋滤液的 pH 随淋溶量的增大而显著升高, 最后趋于稳定。这可能是在淋溶初期, 大量碱基离子从土壤中解吸出来, 释放到溶液中, 进而增加了溶液的碱度, 提高了溶液 pH。淋滤液的 pH 主要分布在 7.2 ~ 7.8 间, 到淋溶后期, 草甘膦处理淋滤液 pH 趋于一致大约在 7.5 左右。草甘膦在这些 pH 条件下带有大量的负电荷, 络合能力较强, 而生成的配合物主

要是带负电的化合物^[6], 由于电性相斥等原因, 这些化合物在带负电荷的土壤胶体表面上的吸附能力较弱, 进而增加了淋滤液中的重金属含量。

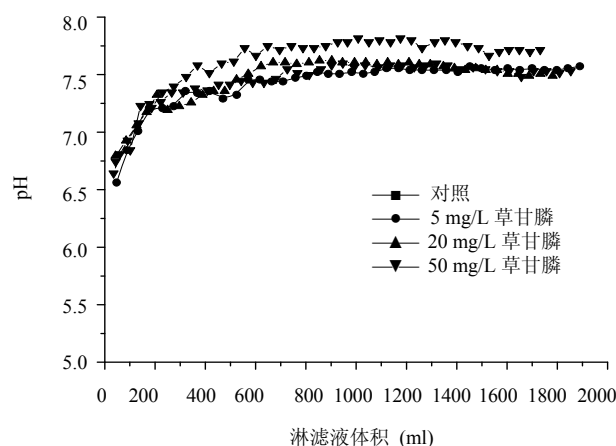


图 1 不同浓度草甘膦溶液作用下土壤淋滤液的 pH 值

2.2 草甘膦对土壤中铜和锌淋溶的影响

图 2 描述了草甘膦对土壤淋滤液中重金属含量的影响。由图 2 可知, 无论是空白还是草甘膦处理, 当淋滤液体积 < 0.2 L 时, 淋滤液中 Cu 的含量随着淋滤液体积的增加而逐渐增加; 当淋滤液体积 > 0.2 L 而 < 1.2 L 时, 随着淋滤液体积的增加, 淋滤液中 Cu 的含量逐渐减小; 当淋滤液体积 > 1.2 L, 淋滤液中的 Cu 含量又逐渐增加。对 Zn 而言, 当淋滤液体积 < 0.2 L 时, 淋滤液中的 Zn 含量随着淋滤液体积的增加迅速降低, 当淋滤液体积 > 0.2 L 时, 淋滤液中 Zn 的含量趋于稳定。随着草甘膦溶液浓度的增大, 尽管淋出液中 Zn 的浓度均高于空白组, 但处理间没有显著性差异。

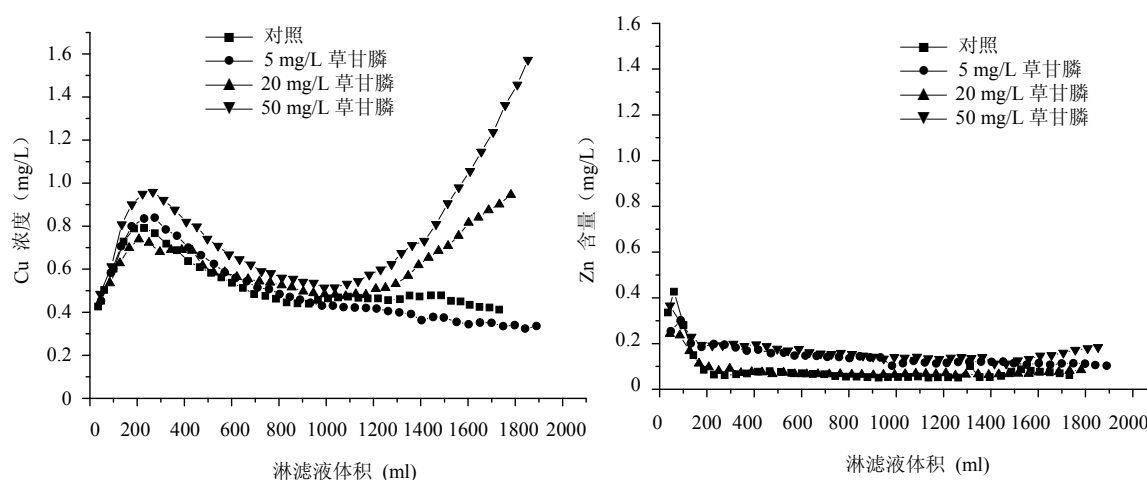


图 2 不同浓度草甘膦溶液作用下土壤淋出液中 Cu 和 Zn 含量的动态变化

为了进一步研究其作用机制,我们分析了淋滤液中草甘膦的含量(图3)。淋滤液体积 <1.0 L时,几乎检测不到草甘膦,草甘膦均被土壤所吸附,当淋滤液体积 >1.0 L,随着淋滤液体积的增加草甘膦的浓度逐渐增加。将溶液中的草甘膦和Cu含量进行线性分析,可以发现草甘膦的含量与Cu的含量呈显著的相关性。主要是由于草甘膦有较强的配位能力,草甘膦与Cu发生了配位反应,将吸附于土壤表面的Cu解吸到溶液中,进而增加了溶液中Cu的含量。Morillo等^[6]研究了草甘膦对Cu在几种不同性质土壤上的吸附,发现草甘膦的存在降低了Cu在土壤上的吸附量。草甘膦分子结构中含有膦酸基、羧基和胺基等,这些基团具有较强的络合金属能力^[2-4],能够与土壤中的金属离子发生络合反应,从而影响重金属在土壤中的行为^[7-8]。Barrett 和 McBride^[10]研究了草甘膦对土壤中 Zn 溶出的影响,研究发现草甘膦的存在显著增加了土壤中 Cu 和 Zn 的移动性,增加了淋滤液中 Cu 和 Zn 的含量。在污染土壤上,大量使用草甘膦可能会导致土壤中重金属的溶出,进而污染地下水。

2.3 草甘膦对土壤中铜和锌有效态的影响

为了进一步研究草甘膦对土壤中重金属溶出的影响,分析了不同土层土壤中可提取态重金属的含量(表

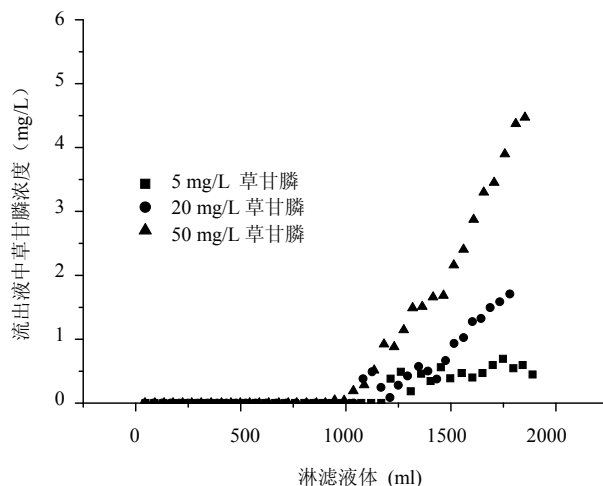


图3 不同浓度草甘膦溶液作用下土壤淋出液中草甘膦含量的动态变化

1)。研究发现,草甘膦的存在显著增加了土层下层土壤中Cu的有效态含量,而对Zn含量的影响则不显著,其主要原因是草甘膦与Cu的络合能力较强,而与Zn的络合能力较弱,大量的草甘膦与Cu发生了配位反应,改变了Cu的形态,在水力作用下,上层的重金属淋溶到下层,增加了下层重金属的活性。在污染土壤上,大量使用草甘膦将导致土壤中重金属的溶出,进而污染地下水。

表1 草甘膦对土壤中重金属有效态的影响 (mg/kg)

重金属	土层 (cm)	对照	5 mg/L 草甘膦	20 mg/L 草甘膦	50 mg/L 草甘膦
Cu	0~4	71.2 ± 0.9 a	70.7 ± 1.6 a	65.3 ± 2.9 a	60.7 ± 0.9 a
	5~8	76.1 ± 0.5 b	77.5 ± 0.6 b	78.3 ± 0.5 b	81.8 ± 0.1 b
	9~12	75.5 ± 0.7 b	77.3 ± 0.8 b	78.7 ± 1.1 b	85.1 ± 1.7 b
	13~16	76.4 ± 0.1 b	78.3 ± 0.7 b	76.9 ± 1.0 b	81.5 ± 1.0 b
	17~20	78.1 ± 1.8 b	78.3 ± 1.5 b	78.2 ± 0.8 b	76.0 ± 3.1 c
Zn	0~4	186 ± 4.9 a	206 ± 2.1 ab	200 ± 0.7 a	236 ± 11.3 a
	5~8	186 ± 0.0 a	205 ± 7.1 ab	195 ± 5.7 a	216 ± 2.8 b
	9~12	199 ± 2.8 c	203 ± 0.0 ab	193 ± 14.1 a	226 ± 2.1 ab
	13~16	190 ± 3.5 ab	193 ± 6.4 a	194 ± 1.4 a	216 ± 3.5 a
	17~20	197 ± 3.5 bc	207 ± 4.9 b	227 ± 16.3 b	220 ± 8.5 ab

注: 每组处理以0~4 cm为对照处理, 处理间有相同字母的表示没有显著性差异 ($p < 0.05$)。

参考文献:

- [1] 欧阳嘉. 草甘膦生产现状及市场前景. 江苏化工, 2000(1): 34-35
- [2] Ramstedt M, Norgren C, Sheals J, Sjöberg S, Persson P.

- Thermodynamic and spectroscopic studies of cadmium(II)-N-(phosphonomethyl) glycine (PMG) complexes. Inorg. Chim. Acta, 2004, 357: 1185-1192
- [3] Sanna D, Bódi I, Bouhsina S, Micera G, Kiss T. Oxovanadium(IV) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetic and

- nitrilotriacetic acids. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 3275–3282
- [4] Kobylecka J, Ptasiński B, Zwolińska A. Synthesis and properties of complexes of lead(II), cadmium (II), and zinc(II) with N-phosphono-methylglycine. *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 2000, 131: 1–11
- [5] Ensley BD, Blaylock MJ, Dushenkov S, Kumar NPBA, Kapulnik Y. Inducing hyperaccumulation of metals in plant shoots. US patent, 1999: 5, 917, 117
- [6] Morillo E, Undabeytia T, Maqueda C, Ramos A. The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils. *Chemosphere*, 2002, 47: 747–752
- [7] Wang YJ, Zhou DM, Sun RJ, Cang L, Hao XZ. Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics. *J. Hazard. Mater.*, 2006, 137: 76–82
- [8] Wang YJ, Zhou DM, Sun RJ, Jia DA, Zhu HW, Wang SQ. Zn adsorption on goethite as affect by glyphosate. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 151: 179–184
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [10] Barrett KA, McBride MB. Trace element mobilization in soils by glyphosate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2006, 70: 1882–1888