

草萘胺在五种土壤及其胶体上的吸附行为^①

何任红, 马爱军*

(江苏农林职业技术学院, 江苏句容 212400)

摘要: 土壤胶体是土壤中颗粒最细小的部分, 由于具有巨大的比表面积和较高的吸附容量, 是环境中污染物的重要吸附剂, 直接影响到污染物的归趋和生物有效性。本文采用批次吸附试验的方法, 研究了农药草萘胺在黄棕壤等 5 种土壤及土壤胶体上的吸附行为。结果表明, 草萘胺在供试土壤及胶体上的吸附均能很好地符合 Freundlich 方程; 与本体土壤相比, 土壤胶体对草萘胺有较强的吸附能力, 吸附常数 K_f 值在 946 ~ 2679 之间, 是其对应土壤 K_f 值的 135 ~ 414 倍, 5 种胶体对草萘胺吸附容量大小顺序为: 草甸黑土胶体 > 黄泥土胶体 > 潮土胶体 > 黄棕壤胶体 > 红壤胶体; 对吸附常数 K_f 与胶体的理化性质进行多元逐步回归和显著性分析表明, 草萘胺的吸附容量与胶体中有机碳含量呈极显著正相关 ($p < 0.01$)。

关键词: 草萘胺; 土壤; 胶体; 吸附

中图分类号: X53

土壤胶体是指颗粒直径 $< 2 \mu\text{m}$ 的土壤中颗粒最细小的部分, 包括黏粒、铁铝氧化物、碳酸盐以及微生物等, 是土壤中最活跃的物质。由于具有巨大的比表面积和较高的吸附容量, 土壤胶体是环境中污染物的重要吸附剂, 可以阻止溶质吸附到固定土壤结构中^[1]; 因为分散在水中的胶体性质稳定, 在适宜的条件可进行长距离运移^[2-3], 因而吸附在胶体上的污染物很容易从土壤表层随地表径流迁移进入地表水, 或者沿着大孔隙或裂缝向下运动进入地下水。由于土壤胶体在污染物环境归趋和生物有效性方面所起的重要作用, 近年来它受到国内外学者的高度重视^[4-6]。

为此本文采用批次吸附试验的方法研究了农药草萘胺在土壤及土壤胶体上的吸附行为, 探究胶体影响污染物环境行为的机理, 以期预测农药等污染物对环境的潜在危害以及为今后进行污染土壤的修复提供重要的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及胶体

供试土壤分别为黄棕壤 (普通铁质湿润淋溶土)、潮土 (普通淡色潮湿雏形土)、黄泥土 (普通铁渗水耕

人为土)、红壤 (网纹富铝湿润富铁土)、草甸黑土 (暗沃寒冻雏形土) 等表层土 (0 ~ 20 cm), 分别采自于江苏句容、江苏射阳、江苏吴江、江西鹰潭和吉林长春。土壤风干磨细后过 20 目筛。供试样品的土壤理化性状见表 1。

土壤胶体 ($d < 2 \mu\text{m}$) 的提取采用超声分散 (不加分散剂), 沉降分离的方法^[7-8]。将提取到的胶体分成两部分, 一部分加入 NaN_3 溶液 (悬液中 NaN_3 浓度为 0.002%) 于 4℃ 冰箱中保存, 另一部分用冷冻干燥仪 (SML-2400S, 美国 Savant 公司) 冻干后供理化性质分析用。供试土壤胶体的理化性状见表 2。

1.2 供试农药

供试农药为草萘胺 (napropamide), 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, 用于选择性芽前土壤处理, 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^[9]。

草萘胺标准品 (99.7%) 购自美国 Sigma Aldrich 公司; 草萘胺原药由江苏如东农药厂提供, 经实验室提纯后纯度 $> 99\%$ 。乙腈为 HPLC 级试剂, 购自美国 Tedia 公司。

①基金项目: 江苏省“333 工程”项目 (BRA2010161) 和江苏省“六大人才高峰”项目 (2010-NY-014) 资助。

* 通讯作者 (maaijun2@163.com)

作者简介: 何任红 (1966—), 男, 江西进贤人, 硕士, 副教授, 主要从事污染物环境行为的研究。E-mail: hrh2619@163.com

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of tested soils

土壤	pH	有机碳 (mg/kg)	CEC (cmol/kg)	黏粒 (<0.002 mm) (g/kg)	采样地点
黄棕壤	6.11	6.01	23.58	295.2	江苏句容
潮土	8.14	2.98	12.5	164.7	江苏射阳
黄泥土	5.02	11.98	19.28	316.8	江苏吴江
红壤	4.96	4.81	14.20	341.3	江西鹰潭
草甸黑土	6.02	12.3	26.52	243.5	吉林长春

表 2 供试土壤胶体的基本理化性质

Table 2 Physicochemical properties of tested soil colloids

胶体来源	pH	有机碳 (mg/kg)	CEC (cmol/kg)	零电荷点 PZC	游离氧化铁 (g/kg)	Zeta (mV)	平均粒径 (μm)
黄棕壤	6.39	8.53	25.78	1.83	26.40	-35.54	1.551
潮土	8.13	11.2	12.5	7.80	18.6	-29.75	1.863
黄泥土	5.85	17.22	22.89	2.45	25.37	-34.2	1.861
红壤	5.47	6.48	26.84	2.97	42.1	-28.48	1.25
草甸黑土	6.85	25.3	64.32	2.54	12.0	-49.94	1.829

1.3 吸附试验

1.3.1 草萘胺在土壤上的吸附 称取过 20 目的土样 1.00 g 于 50 ml 玻璃三角瓶中, 按照水土比为 10:1 加入 10 ml 含有不同浓度草萘胺的 0.01mol/L CaCl_2 溶液, 并均加入 5 mmol/L NaN_3 溶液做为抑菌剂, 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、12.5 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, 上清液过 0.2 μm 滤膜后, HPLC 测定草萘胺的含量, 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。以上各处理均重复 3 次。

1.3.2 草萘胺在土壤胶体上的吸附 草萘胺在土壤胶体上的吸附用胶体贮备液代替土样, 每种胶体最终浓度为 100 mg/L, 其余操作同 1.3.1。

1.4 草萘胺的分析方法

(参照 Sigma Aldrich 公司提供的标样中草萘胺的分析方法)。草萘胺的 HPLC 分析条件: 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 \times 250 mm), 流动相为乙腈/水 = 60/40; 流速 1.2 ml/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 7.4 min。

2 结果与讨论

2.1 草萘胺在土壤及土壤胶体上的吸附等温线

土壤及土壤胶体对草萘胺的吸附等温线用

Freundlich 方程来定量描述:

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

式中, C_s 为单位重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 是与最大吸持有关系的常数; $1/n$ 反映吸持的非线性程度和吸附强度。将 Freundlich 方程中的吸附常数 K_f 用有机碳标化后得到了有机碳标化了的吸附常数 K_{foc} ($K_{foc} = K_f/OC$, 其中, OC 是胶体有机碳的含量 (%))。

图 1 和图 2 分别是草萘胺在 5 种土壤及胶体上的吸附等温线, 表 3 是采用 Freundlich 方程拟合的结果。从 1 图中可以看出, 当加入悬液中的草萘胺浓度为 10 mg/L 时, 5 种土壤对其吸持率达 21.3% ~ 53.9%。通过比较表 3 K_f 值可以发现, 草萘胺在不同土壤上的吸附容量差别较大, K_f 值在 3.98 ~ 12.82 之间, 5 种土壤对草萘胺吸附量大小顺序依次为: 黄泥土 > 草甸黑土 > 黄棕壤 > 红壤 > 潮土。

从图 2 中可看出草萘胺在土壤胶体上的吸附容量极大, 如当加入悬液中的草萘胺浓度为 10 mg/L 时, 5 种土壤胶体对其吸附量可达 8365 ~ 17985 mg/kg, 远远高出对应的本体土壤的吸附容量 (21.3 ~ 53.9 mg/kg)。从表 3 可看出, 草萘胺在土壤胶体上的吸附容量 (K_f 值) 是其对应的本体土壤的 135 ~ 414 倍。从表 3 还可看出, 不同土壤胶体对草萘胺的吸附容量有较大差别, K_f 值变化在 946 ~ 2679 之间, 草萘胺在有机质含量较高的草甸黑土胶体上的吸附容量最大, 在有机质含量较低的红壤胶体上的吸附容量最小; 前者

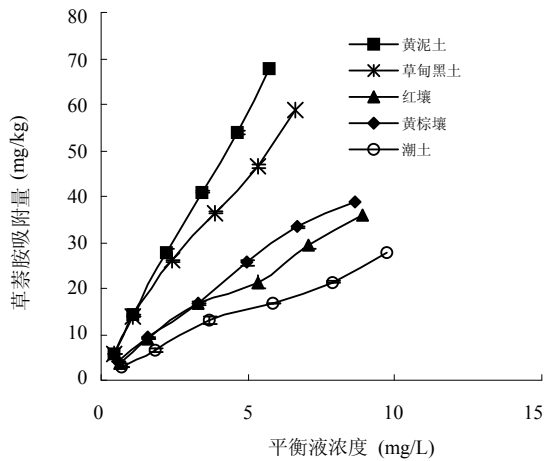


图 1 草萘胺在土壤上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of napropamide on soils

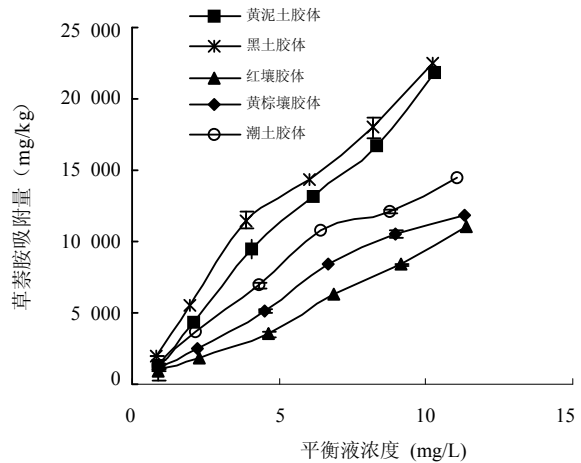


图 2 草萘胺在土壤胶体上的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of napropamide adsorbed on soil colloids

的 K_f 值是后者的 2.83 倍。草萘胺在 5 种胶体上吸附量大小顺序为：草甸黑土 > 黄泥土 > 潮土 > 黄棕壤 > 红壤。与本体土壤相比，草萘胺在胶体上有如此高的吸附容量与胶体性质密切相关。

将农药在土壤中吸附常数 K_f 与土壤的理化性质（土壤有机质、CEC、黏粒组成和 pH）进行多元逐步

回归分析表明土壤有机碳对草萘胺吸附起主要作用，CEC 对吸附也有一定影响（回归方程： $K_f = 9.3970C - 0.098CEC + 2.217$, $R^2 = 0.997$ $p < 0.05$ ）。非离子极性除草剂可以与土壤有机碳形成氢键而被吸附，Northcott 等^[10]也认为当土壤有机碳含量大于 10 g/kg 时，土壤有机碳在土壤吸附非离子型有机化合物中占主导地位。

表 3 Freundlich 方程拟合草萘胺吸附等温线的参数

Table 3 Freundlich-isotherms parameters for adsorption of napropamide on soil colloids

土壤或胶体类型	k_f	1/n	R^2	k_{foc}
黄棕壤	6.19	0.837	1	1 029.95
潮土	3.98	0.839	0.995	1 335.57
黄泥土	12.82	0.95	1	1 070.12
红壤	5.61	0.849	0.993	984.55
草甸黑土	12.11	0.83	0.997	1 166.32
黄棕壤胶体	1 116	1.013	0.996	130 832
潮土胶体	1 648	0.947	0.989	147 143
黄泥土胶体	1 725	1.112	0.989	100 174
红壤胶体	946	0.968	0.981	145 988
草甸黑土胶体	2 679	0.942	0.984	105 889

2.2 胶体性质对草萘胺吸附的影响

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。前者认为土壤颗粒物表面存在许多吸附位点，农药通过范德华力、色散力、诱导力和氢键等分子间作用力与吸附位点作用而吸着于土壤颗粒表面；后者认为土壤有机质作为分配介质，有机污染物在水溶液和土壤有机质之间进行分配。许多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^[11-14]，因此通过土壤有机碳标化的吸附常数 K_{foc} 可以预测污染物在土壤中的迁移。但是，土壤对含有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作出一定贡献^[15-16]，甚至有时吸附质与矿物表面作用比有机质还重要^[17-19]。

将草萘胺在 5 种土壤胶体上的吸附常数 K_f 分别与胶体的理化特性进行线性相关分析（表 4），结果表明

K_f 值与土壤有机碳含量呈极显著正相关, 而与游离氧化铁含量呈显著负相关。对吸附常数 K_f 与胶体的理化性质 (有机碳、游离氧化铁) 进行多元逐步回归和显著性分析发现 K_f 值与土壤有机碳含量呈极显著正相关 ($p < 0.01$)。通过比较本试验中各胶体有机碳标化了的吸附常数 K_{foc} 可以看出 (表 3), 各种胶体的 K_{foc} 差别不大 (100 174 ~ 147 143), 进一步说明有机质在胶

体吸附草萘胺中起着支配作用, 有机碳含量越高越有利于草萘胺的吸附。至于吸附常数 K_f 与游离氧化铁含量呈负相关, 可能是由于胶体表面的 Fe、Al-氧化物充当“胶结剂”的角色, 降低了胶体的活性。因为 Fe、Al-氧化物及氢氧化物中带正电荷的金属离子通过静电作用吸引带负电荷的胶体, 从而使胶体发生凝聚, 吸附位点减少^[20-21]。

表 4 胶体性质与吸附常数 K_f 相关性分析 (相关系数 r)

Table 4 Correlation coefficients between water-dispersible colloid properties and K_f

	有机碳	pH	CEC	表面积	游离氧化铁
吸附常数 K_f	0.969 9**	0.178 3	0.538 9	0.728 0	-0.857 5*

胶体对污染物的强吸附性能对污染物的迁移有着重要影响。吸持在土壤固相上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胶体从土壤中分离出来并在环境中扩散^[22]。如当地表植被破坏或发生土壤侵蚀时产生的大量胶体会携带污染物随径流在四处扩散, 这时原本吸持在土壤固相上不易移动的污染物也会随土壤胶体在多孔的土壤介质中迁移。与固相土壤相比, 移动着的胶体由于对污染物有着较高的吸附强度和吸附容量, 能优先吸附可溶态污染物^[23], 在污染严重的地区胶体甚至于能把原本吸持在土壤固相上的污染物解吸下来, 建立新的平衡^[20]。吸附在胶体上的污染物很容易从土壤中迁移出去, 进入水体。本研究中土壤胶体对草萘胺有如此大的吸附容量很可能造成草萘胺在环境中扩散的加剧。

3 结论

(1) 草萘胺在 5 种土壤上的吸附容量差异较大, 吸附常数 K_f 值在 3.98 ~ 12.82 之间。几种土壤对草萘胺吸附量大小的顺序依次为: 黄泥土 > 黑土 > 黄棕壤 > 红壤 > 潮土。

(2) 与本体土壤相比, 土壤胶体对草萘胺有较强的吸附能力, K_f 值在 946 ~ 2 679 之间。5 种胶体对草萘胺吸附量大小的顺序为: 草甸黑土 > 黄泥土 > 潮土 > 黄棕壤 > 红壤; 胶体中有机碳含量与吸附常数 K_f 值呈极显著正相关 ($r = 0.969 9^{**}$ $p < 0.01$)。土壤胶体对草萘胺的环境归趋可能会产生影响, 应引起注意。

参考文献:

[1] Sprague LA, Herman JS, Hornberer GM and Mills AL. Artrazine adsorption and colloid-facilitated transport through the unsaturated

- zone. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29: 1 632-1 641
- [2] Nightingale HI, Bianchi WC. Ground-water turbidity resulting from artificial recharge. *Ground Water*, 1997, 15: 146-152
- [3] Citeau L, Lamy I, Oort FV, Elsass F. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surface A: Physicochem. Emg. Aspects*, 2003, 217: 11-19
- [4] Wu Q, Riise G, Kretzschmar R. Size distribution of organic matter and associated propiconazole in agriculture runoff materials. *J. Environ. Qual.*, 2003, 20(32): 2 200-2 206
- [5] de Jonge LW, de Jonge H, Moldrup P. Sorption of prochloraz on soil organomineral size separates. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29: 206-213
- [6] Jin Y, Pratt E, Yates VM. Effect of mineral colloids on virus transport through saturated sand columns. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29: 532-539
- [7] Seta AK, Karathanasis AD. Stability and transportability of water-dispersible soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 604-611
- [8] 熊毅, 等. 土壤胶体 (第二册). 北京: 科学出版社, 1985
- [9] 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. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 66-76
- [10] Northcott GL, Jones KC. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. *Environ. Pollution*, 2000, 108: 19-26
- [11] Kile DE, Chiou CT, Zhou H. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 1 401-1 406
- [12] Kleinedam S, Rugner H, Ligouï B. Organic matter facies and equilibrium sorption of phemanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 1 637-1 644

- [13] Xia G, Ball WP. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 262-269
- [14] 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
- [15] Karichhoff SW. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Hydraul. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1984, 110: 707-735
- [16] Li H, Sheng G, Teppen BJ. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2003, 67: 122-13
- [17] 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: 2 899-2 907
- [18] Sheng G, Johnson CT, Teppen BJ, Boyd SA. Adsorption of dinitrophenol herbicides from water by montmorillonites. *Clays Clay Miner.*, 2002, 50: 25-34
- [19] Cox L, Hermosín MC, Celis R and Cornejo J. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Wat. Res.*, 1997, 6: 1 309-1 316
- [20] McBride MB. Surface chemistry of soil minerals // Dixon JB, Weed SB. *Minerals in Soil Environments*. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 1989: 35-38
- [21] Goldberg S, Kapoor BS, Rhoades JD. Effect of aluminium and iron oxides and organic matter on flocculation and dispersion of arid zone soils. *Soil Science*, 1990, 150: 588-593
- [22] Roy SB, Dzombak DA. Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of conaminants on porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 37: 656-664
- [23] Tessier A, Carnigan R, Belzile N. Reactions of trace metals near the sediment-water interface in lakes, in transport and transformations of contaminats near the sediment-water interface // DePinto JV, Lick V, Paul JF. *Transport and Transformation of Contaminants Near the Sediment-Water Interface*. Chelsea, MI, USA: Lewis Publishers, 1999: 129-152

Adsorption of Napropamide on Five Soils and Soil Colloids

HE Ren-hong, MA Ai-jun

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

Abstract: Colloids, the fine particles in the soil act as "carrier" preventing adsorption of pesticide to immobile soil matrix. Owing to their high specific surface area, colloids have a high sorptive capacity and can be excellent sorbent of low solubility, strongly absorbing contaminants. Studies have indicated that colloids are capable of adsorbing and enhancing the transport of a variety of contaminants in soil and ground water. The purpose of this study was determined the extent of adsorption of napropamide on bulk soils and soil colloids. Equilibrium batch adsorption experiments were performed over concentration range of 1 to 12.5 mg/L napropamide on bulk soil samples and colloidal suspensions of 100 mg/L. Freundlich coefficient K_f ranged from 3.98 to 12.82 for bulk soil and from 946 to 2 679 for soil colloids. For the colloids the K_f values decreased in the order of black soil colloid > Huangnitu colloid > calcareous soil colloid > yellow brown soil colloid > red soil colloid. A significantly positive correlation existed between K_f and organic carbon content of soil colloids ($p < 0.01$), indicating that organic matter content of colloids was the crucial factor in affecting adsorption.

Key words: Napropamide, Soil, Colloid, Adsorption