

批实验中土壤对地乐酚吸附的差异^①

张丹蓉¹ Mermoud Andre² 管仪庆³

(1 河海大学水资源开发教育部重点实验室 南京 210098; 2 Swiss Federal Institute of Technology (EPFL) 1015 Lausanne Switzerland; 3 河海大学水资源环境学院 南京 210098)

摘 要 吸附是决定除草剂地乐酚在土壤中迁移的重要机制之一。通常用简单快捷的批实验来衡量土壤对除草剂的吸附。由大量的批实验确定地乐酚在不同土壤样本中的吸附参数,并对各土壤特性与吸附参数的相关性作统计分析。结果表明土壤有机C含量,粘粒含量及阳离子代换量与吸附参数显著正相关,土壤pH值与吸附参数显著负相关。方差分析表明地乐酚在土壤中的吸附表现出很强的空间差异,在不同地点的地乐酚吸附参数无显著区别,而在不同的深度区别显著。超过85%的地乐酚吸附参数的空间差异可由土壤有机C含量的空间差异来解释。

关键词 批实验;地乐酚;吸附;有机碳

中图分类号 X53

随着农药的大量而广泛的施用,越来越多的地区出现土壤和地下水被污染的问题,严重影响了人类的生存环境。因此近年来农药在土壤和地下水中迁移转化规律的研究得到了高度重视^[1~3]。地乐酚是一种曾被广泛使用的选择性除草剂。地乐酚在土壤中的弱吸附使其具有较强的移动性,地乐酚在地表水和土壤中很快降解,但是在地下水被发现能长期存在^[4],因而地乐酚对地下水造成污染的可能性很大。目前许多国家已禁止使用地乐酚。中国也已把它列入第一批禁止或严格限制的有毒化学品名录。土壤对除草剂的吸附很大程度上取决于土壤的特性,比如土壤中有有机质/C含量,粘粒含量,土壤的酸碱度,阳离子代换量(CEC)等等^[5~8]。自然界的土壤并非一个均质体,通常表现出很强的空间差异。相应地,土壤对地乐酚的吸附也应该具有一定的空间差异。目前对土壤性质空间差异研究已有不少^[9~11],但土壤对除草剂吸附的空间差异研究不多^[12,13]。本研究用大量的批实验确定地乐酚在不同土壤样本中的吸附参数,目的在于:①分析各土壤特性与吸附系数的相关性,找出对吸附地乐酚影响最大的土壤特性;②研究吸附系数的空间差异。

1 实验材料与方法

1.1 土壤特性

土壤样本采集于瑞士Rhône河平原上的一个果

园中。该平原对瑞士的生态和经济有着重要的意义。由于该平原主要是由砂质壤土和粉砂壤土构成,地下水位较浅以及密集的耕作,使得这里发生地下水污染的可能性较大^[14]。从西向东,选取A、B、C、D 4个点,相隔依次为 6.5、8.5、6.5 m。在各个点的15, 30, 55, 70、85 cm 深处分别采集若干土样。

土壤基本理化特性采用常规分析方法测定,结果列于表1。

1.2 除草剂地乐酚的特性

除草剂地乐酚 (Dinoseb),其化学名称为2-异丁基-4, 6-二硝基苯酚,是一种弱酸性极性有机化合物。离解产生负电子成为有机阴离子。在瑞士曾经常常用于控制一年生野草的生长。在 Rhone 平原地区的若干水井中,已发现地乐酚的存在。我们使用的地乐酚样品是黄色的晶体,纯度为 93 % (Dr. Ehrenstorfer, 德国)。综合不同来源的数据^[15,16],表 2 概括了地乐酚的特性。

1.3 实验方法

吸附是影响农药在土壤中迁移的最重要机制之一^[6,17,18]。目前吸附参数的获得主要通过实验的手段。批实验是一种常用的衡量土壤对农药的吸附的方法^[19,20]。将少量土壤样本与一定量不同浓度的化学物质溶液混合,达到吸附均衡后测量溶液的浓度,溶液浓度的变化被认为由土壤对化学物质的吸附导致。由(1)式计算吸附浓度:

^①瑞士国家科学基金资助项目 (2100-055793) 部分成果。

表1 土壤基本理化特性

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil samples

样 点	深度 (cm)	粘粒 (g/kg)	粉粒 (g/kg)	砂粒 (g/kg)	pH	有机 C (g/kg)	CEC (cmol/kg)
A	15	61.0 ~ 62.0	422.0 ~ 426.0	512.0 ~ 517.0	8.07	8.4	56.4
	30	44.0 ~ 57.0	370.0 ~ 395.0	548.0 ~ 587.0	8.00	7.6	55.7
	55	53.0 ~ 83.0	270.0 ~ 438.0	479.0 ~ 569.0	8.04	7.3	68.7
	70	28.0 ~ 155.0	203.0 ~ 719.0	142.0 ~ 769.0	8.15	6.7	102.8
	85	137.0 ~ 140.0	706.0 ~ 721.0	139.0 ~ 158.0	7.85	14.2	116.2
B	15	41.0 ~ 44.0	348.0 ~ 354.0	605.0 ~ 608.0	7.96	7.6	50.9
	30	43.0 ~ 51.0	329.0 ~ 357.0	592.0 ~ 627.0	7.93	7.7	49.8
	55	37.0 ~ 48.0	165.0 ~ 212.0	744.0 ~ 798.0	8.36	5.3	47.8
	70	29.0 ~ 109.0	82.0 ~ 511.0	380.0 ~ 889.0	8.13	7.5	91.4
	85	137.0 ~ 142.0	609.0 ~ 638.0	219.0 ~ 254.0	8.01	13.0	103.4
C	15	43.0 ~ 56.0	297.0 ~ 337.0	608.0 ~ 660.0	8.12	9.5	51.2
	30	10.0 ~ 53.0	62.0 ~ 382.0	565.0 ~ 929.0	8.01	8.9	51.6
	55	54.0 ~ 72.0	220.0 ~ 295.0	633.0 ~ 726.0	8.21	6.0	48.2
	70	85.0 ~ 110.0	354.0 ~ 398.0	493.0 ~ 562.0	7.94	10.2	73.3
	85	66.0 ~ 80.0	285.0 ~ 401.0	519.0 ~ 649.0	7.89	8.8	73.1
D	15	33.0 ~ 45.0	293.0 ~ 323.0	632.0 ~ 674.0	7.99	8.7	46.8
	30	41.0 ~ 51.0	235.0 ~ 311.0	646.0 ~ 724.0	7.89	7.9	45.9
	55	50.0 ~ 56.0	197.0 ~ 248.0	697.0 ~ 751.0	8.10	6.0	50.3
	70	91.0 ~ 103.0	345.0 ~ 401.0	496.0 ~ 564.0	7.76	9.4	72.9
	85	101.0 ~ 103.0	406.0 ~ 411.0	488.0 ~ 492.0	7.81	11.4	76.0

表2 地乐酚的特性

Table 2 Main properties of Dinoseb

分子式	分子量	溶解度 (mg/L) (20 ~ 25 °C)	Log K _{ow} *	pK _a **	K _{oc} *** (cm ³ /g)	半衰期
C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240.20	50 ~ 52	2.29	4.4 ~ 4.62	30 ~ 130	14h ~ 125d

* K_{OW}正辛醇/水分配系数；**pK_a酸解常数；*** K_{OC}有机C标化吸附参数。

$$S = (C_0 - C_{eq})V / M_s \quad (1)$$

式中：S是吸附于土壤上的化学物质的浓度(mg/mg)；C₀是溶液的初始浓度(mg/L)；C_{eq}是吸附达到平衡时的浓度(mg/L)；V是溶液的体积(L)；M_s是土壤质量(mg)。

将不同浓度下的S与C_{eq}对应点作图得到吸附等温线图，由此计算得到吸附参数。与其他方法，如土柱实验或野外实验相比，批实验容易操作，快捷，同时成本也低，所以可以用于大量的土壤样本的测定。批实验的缺点是与反应发生的野外条件相差较大。

土壤样本于室温下自然风干。过 2 mm 筛，筛选去石块，草根等杂质。称量 3 g 干土与 6 ml 不同浓度的地乐酚溶液于 9 ml 的聚丙烯离心管中混

合。地乐酚溶液的浓度分别为 1.5, 4.5, 9, 15 mg/L。经过 4 h 的振荡，混合溶液以 7000 r/min 的速度离心15 min。上清液用高压液相色谱（HPLC）进行测定：VYDAC C18色谱柱，流动相乙腈60：水40，流速 1 ml/min，检测波长 265 nm。各吸附实验分别重复 3 次，以降低实验误差。

2 结果和讨论

预备实验表明地乐酚和土壤溶液经过4 h的振荡，吸附已达到平衡，但还没有明显的降解产生。溶液中地乐酚的减少被认为是由于土壤对地乐酚的吸附。

采用线性吸附等温线模型(式(2))来拟合：

$S = K_d C_{eq}$ (2)
 式中 K_d 是分配系数(cm^3/g)。
 所有样本的等温吸附线拟合的 r^2 都达到 0.87

以上；其中超过一半在 0.95 以上。说明在浓度 $\leq 15 \text{ mg/L}$ 的情况下，线性吸附模型能有效地拟合地乐酚的等温吸附线。

表3 批实验得到的地乐酚分配系数 K_d 值 (cm^3/g)Table 3 Averaged distribution coefficient K_d values of Dinoseb obtained from batch experiments (cm^3/g)

样点深度 (cm)	A	B	C	D
15	0.23 (0.22 ~ 0.24)*	0.21 (0.16 ~ 0.25)	0.31 (0.22 ~ 0.41)	0.27 (0.22 ~ 0.33)
30	0.23 (0.22 ~ 0.25)	0.24 (0.16 ~ 0.30)	0.30 (0.23 ~ 0.34)	0.26 (0.16 ~ 0.35)
55	0.25 (0.18 ~ 0.32)	0.09 (0.07 ~ 0.11)	0.15 (0.13 ~ 0.18)	0.12 (0.09 ~ 0.14)
70	0.27 (0.12 ~ 0.51)	0.20 (0.02 ~ 0.36)	0.29 (0.23 ~ 0.34)	0.33 (0.16 ~ 0.55)
85	0.65 (0.58 ~ 0.72)	0.44 (0.41 ~ 0.48)	0.25 (0.19 ~ 0.32)	0.36 (0.30 ~ 0.42)
平均值	0.31	0.22	0.26	0.26
变异系数	0.59	0.63	0.32	0.50

*括号内数值为同一样点和深度处不同土壤样本的地乐酚分配系数均值范围。

对表3中的地乐酚分配系数均值作双因素试验的方差分析。在水平 $\alpha = 0.05$ 下检验：深度因素F比(4.77) $> F_{\alpha}(4,12) = 3.26$ ，故拒绝假设；地点因素F比(0.91) $< F_{\alpha}(3,12) = 3.49$ ，故接受假设，即认为不同深度地乐酚分配系数均值有显著差异，而不同地点地乐酚分配系数均值没有显著差异。对以上地乐酚分配系数均值作深度的单因素试验方差分析发现：在水平 $\alpha = 0.05$ ，55 cm深度的地乐酚分配系数显著小于其他深度的地乐酚分配系数($p < 0.001$)，而 85 cm深度的地乐酚分配系数显著大于其他深度的地乐酚分配系数($p < 0.001$)。这与粘粒和有机C含量随深度变化相一致。

从表3还可以看出，用同一样点同一深度仅相距几厘米的土样，得到的地乐酚分配系数相差很大。这一现象揭示对区域模型中的吸附参数的估计有重要的意义。很多模型假定一个或用数个批实验测量值的平均值就可以作为一个区域的代表值，这种未经检验的假定很可能会造成很大的误差。

表4 不同土壤特性及地乐酚分配系数间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between soil properties and dinoseb distribution coefficient

	K_d	pH	有机C	CEC	粘粒
K_d	1	-0.593*	0.935*	0.691*	0.716*
pH		1	-0.625*	-0.227	-0.321
有机C			1	0.617*	0.706*
CEC				1	0.927*
粘粒					1

*在水平 $\alpha = 0.05$ 下显著。

土壤对除草剂的吸附通常被认为取决于土壤中有机C含量，粘粒含量，土壤的酸碱度，CEC 等等。这4个土壤特性和地乐酚分配系数间的相关系数见表4。相关分析结果表明，在 $\alpha = 0.05$ 水平下，除了土壤pH值，其余3个土壤特性值与 K_d 值是显著正相关。其中有机C含量和 K_d 值相关系数高达0.935，说明了非常强的相关性。同样检验水平下，粘粒含量与 CEC 的相关性为 $r = 0.927$ 。地乐酚是一种弱酸性阴离子有机农药，分子具有-OH、-NO₂等官能团，可电离成为阴离子。根据Johnston等的研究^[21]，地乐酚主要被土壤中可交换阳离子吸附，而土壤中可交换阳离子主要存在于有机质和粘粒中，因此有机质和粘粒含量的增加（相应增加CEC值），将有利于地乐酚在土壤上的吸附。pH值减低将减少地乐酚分子电离，减少与带负电的土壤胶体的排斥，亦将有利于地乐酚在土壤上的吸附。以这4个土壤特性为影响因子作回归分析。得到以下的回归方程：

$$K_d = 0.285 - 0.059\text{pH} + 0.044\text{OC} + 0.024\text{CEC} - 0.012 \text{ Clay} \quad (3)$$

对于检验水平 $\alpha = 0.05$ ，多元线性回归方程统计量 $F = 35.0 > F_{0.01}(4,15) = 4.89$ ，方程有极显著意义。通过对土壤的酸碱度，有机C含量，CEC，粘土含量因子的显著性检验得到F值分别为0.42，32.7，4.07，1.63，查F分布表得 $F_{0.01}(1,15) = 8.68$ ， $F_{0.05}(1,15) = 4.54$ ，即只有因子有机C是极显著，其余因子均不显著。说明地乐酚在土壤有机质上的吸附起主要作用。

以有机C为影响因子作回归分析。得到以下的回归方程：

$$K_d = -0.153 + 0.494\text{OC} \quad (4)$$

相应的 r^2 为 0.874, 表示 87 % 的 K_d 的差异能用有机C的差异来解释。由式(4)根据土壤有机C含量就可以预测地乐酚在土壤中的分配系数。用以上的 K_d 和土壤有机C含量可以推出地乐酚的 K_{OC} 均值为 $32.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。这个值与 Spack 的研究结果^①比较相似, 但约为 Martins 和 Mermoud 的结果^[22]的三分之一。

3 结论

(1) 土壤对地乐酚的吸附存在着很强的空间差异性。因此在估计一个大的区域的吸附参数时, 要采集不同样点, 不同深度的土壤样本进行多次批实验, 并对得到的多个吸附参数值进行统计分析, 以取得具代表性的参数值。

(2) 方差分析表明在不同样点的地乐酚吸附无显著区别, 而在不同的深度区别显著。

(3) 吸附参数和土壤有机C含量, 粘粒含量及CEC显著正相关, 和土壤pH值显著负相关。因此有机质和粘粒含量的增加, pH值减低将有利于地乐酚在土壤上的吸附, 从而降低地下水被地乐酚污染的风险。在被分析的 4 个土壤特性中, 影响地乐酚被土壤吸附的最重要的因素是土壤有机C含量。有机C含量的空间差异解释了超过 85 % 的地乐酚分配系数的空间差异。因此根据土壤有机C含量可以估计地乐酚在土壤中的分配系数。

参考文献

- Gamerding AP, Wagenet RJ, Van Genuchten MTh. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 957 ~ 963
- Crespin MA, Gallego M, Valcarcel M. Study of the degradation of the Herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4265 ~ 4270
- Stevens TO, Crawford RL, Crawford DL. Biodegradation of dinoseb in several Idaho soils with various dinoseb exposure histories. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56 (1): 133 ~ 139
- O'Neil HJ, Pollock TL, Bailey HS, Milburn P. Dinoseb presence in agricultural subsurface drainage from potato fields in northwestern New Brunswick, Canada. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1989, 43: 935 ~ 940
- 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. *土壤学报*, 2003, 40(4): 574 ~ 580
- Paitt JJ, Brusseau ML. Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1604 ~ 1608
- Grundl T, Small G. Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content. *J. Contam. Hydrol.*, 1993, 14: 117 ~ 128
- Haderlein SB, Schwarzenbach RP. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 316 ~ 326
- Brejda JJ, Moorman TB, Smith JL, Karlen DL, Allan DL, Dao TH. Distribution and variability of surface soil properties at a regional scale. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2000, 64: 974 ~ 982
- 区美美, 王建武. 土壤空间变异研究进展. *土壤*, 2003, 35 (1): 30 ~ 33
- Tan MZ, Zhang XL, Chen J, Yan WJ, Yang YJ. Pedodiversity: A case study based on 1:1 million scale SOTER of Shandong Province, China. *Pedosphere*, 2003, 13(3): 219 ~ 226
- Rao PSC, Edvardsson KSV, Ou LT, Jessup RE, Nkedi-Kizza P, Hornsby AG. Spatial variability of pesticide sorption and degradation parameters. In: Garner WY, Honeycutt RC, Nigg HN. eds. *Evaluation of pesticides in ground water*. Washington: American Chemical Society, 1986, 101 ~ 115
- Jacques D, Mouvet C, Mohanty B, Vereecken H, Feyen J. Spatial variability of atrazine sorption parameters and other soil properties in a podzoluvisol. *J. Contam. Hydrol.*, 1999, 36: 31 ~ 52
- Soutter M, Pannatier Y. Groundwater vulnerability to pesticide contamination on a regional scale. *J. Environ. Qual.* 1996, 25: 439 ~ 444
- Hornsby AG, Don Wauchope R, Herner AE. *Pesticide properties in the environment*. NY: Springer, 1996
- Kent RA, Pauli BD, Caux PY. *Canadian water and quality*

①Spack L. Utilisation de CO_2 supercritique pour l'extraction de résidus de pesticides nitroaromatiques dans les sols. PhD Diss., EPFL, Lausanne, Switzerland, 1997

- guidelines for dinoseb. Scientific Series No. 189. Ottawa :
Ministry of Supply and Services Canada, 1991, 1 ~ 5
- 17 Holtta P, Siitari-Kauppi M, Hakanen M, Tukiainen V. Attempt to model laboratory-scale diffusion and retardation data. *J. Contam. Hydrol.*, 2001, 47:139 ~ 148
- 18 Guo L, Jury WA, Wagenet RJ, Markus F. Dependence of pesticide degradation on sorption: Nonequilibrium model and application to soil reactors. *J. Contam. Hydrol.*, 2000, 43: 45 ~ 62
- 19 Maraqa MA, Zhao X, Wallace RB, Voice TC. Retardation coefficients of Nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 142 ~ 152
- 20 Moreau C, Mouvet C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26: 416 ~ 424
- 21 Johnston C, de Oliveira MF, Teppen BJ, Sheng GY, Boyd S. Spectroscopic study of nitroaromatic-smectite sorption mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4767 ~ 4772
- 22 Martins JM, Mermoud A. Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. *J. Contam. Hydrol.*, 1998, 33: 187 ~ 210

VARIATION OF DINOSEB SORPTION TO SOILS IN BATCH EXPERIMENT

ZHANG Dan-rong¹ Mermoud Andre² GUAN Yi-qing³

(1 MOE's Key Laboratory of Water Resources Development, Hehai University, Nanjing 210098;

2 Swiss Federal Institute of Technology (EPFL), 1015 Lausanne, Switzerland;

3 College of Water Resources and Environment, Hehai University, Nanjing 210098)

Abstract Sorption is one of the most important mechanisms deciding Dinoseb transport in soils. Batch experiment is an easy and fast way to measure sorption of the herbicide in soil. This research used a series of batch experiments to determine sorption of the herbicide Dinoseb in different soil samples. The relationships between sorption parameter and some soil properties were statistically analyzed. The results show that sorption of Dinoseb was significantly related to soil organic carbon content, clay content, cation exchange capacity and pH value. Sorption to soils at different sites showed no significant difference though sorption to soils at different depths did. More than 85% of the variation of Dinoseb sorption parameter could be attributed to the variation of the soil organic carbon content.

Key words Batch experiment, Dinoseb, Sorption, Organic carbon