

毒死蜱有毒代谢物 3,5,6-TCP 在土壤中的 吸附-解吸研究

孙宝利, 曾希柏*

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所 农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081)

摘要:应用 OECD 106 批平衡方法, 研究了毒死蜱的有毒代谢物 3,5,6-TCP 在 6 种典型土壤中的吸附-解吸行为。结果表明: Elovich 方程、双常数方程和抛物线扩散方程能较好地拟合 3,5,6-TCP 在第四纪红土、黑土、黄壤和褐土中的吸附动力学过程, 而对紫色土和潮沙土的拟合度较低(拟合相关系数小于 0.85), 应用 Freundlich 方程和线性方程拟合第四纪红土、黑土、黄壤和褐土的经验常数 n_f^{ads} 均小于 1(非线性吸附), 而紫色土和潮沙土的 n_f^{ads} 值则接近于 1(线性吸附)。3,5,6-TCP 在 6 种土壤中解吸的滞后系数 H 值均大于 1, 即解吸速率大于吸附速率。6 种土壤对 3,5,6-TCP 的吸附常数 K_f^{ads} 从 1.37~6.74 $\mu\text{g}^{1-n_f} \cdot \text{mL}^{n_f} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附系数 K_d 值从 0.50~1.30 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中第四纪红土和黑土对其吸持力较强($K_d > 1$), 因而更应注意环境安全; 其他 4 种土壤的 K_d 值则均小于 1, 淋溶风险较大。

关键词: 毒死蜱; 3,5,6-TCP; 吸附; 解吸; 风险

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)06-1114-07

Adsorption-desorption Behavior of Chlorpyrifos Toxic Metabolite 3,5,6-TCP on Soils

SUN Bao-li, ZENG Xi-bai*

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences; Key Laboratory of Agro-environment and Climate Change of Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: On the basis of the OECD Guideline 106, the batch equilibrium experiments were carried out in six kinds of soils to investigate adsorption and desorption processes of 3,5,6-TCP (3,5,6-trichloro-2-pyridinol), which were an ionizable organic compound and one kind of toxic metabolites of chlorpyrifos. The results showed that the adsorption kinetic behaviors of the 3,5,6-TCP in the quaternary red soil, black soil, yellow loam soil and brown soil were best described by the Elovich equation, Double Constant model and Parabolic diffusion model, while it could not be well described by above models (Correlation coefficient < 0.85) in the purple and loam sand soils. Either linear or Freundlich sorption isotherm could describe the sorption behaviors of the 3,5,6-TCP in six kinds of soils with the values of the $n_f^{ads} < 1$ (non-linear sorption) in the quaternary red soil, black soil, yellow loam soil and brown soil and $n_f^{ads} \approx 1$ (linear sorption) in the purple and loam sand soil. The apparent adsorption-desorption hysteresis was found and the 3,5,6-TCP desorption rates in six kinds of soils were faster than that of adsorption with the value of $H > 1$. The adsorption constant K_f^{ads} and K_d in six kinds of soils varied from 1.37~6.74 $\mu\text{g}^{1-n_f} \cdot \text{mL}^{n_f} \cdot \text{g}^{-1}$ and 0.50~1.30 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. It was concluded that the quaternary red and black soils had the strongest capacity of adsorption, while the other four soils had a great leaching risk.

Keywords: chlorpyrifos; 3,5,6-TCP; adsorption-desorption; risk

毒死蜱(chlorpyrifos)是一种高效、广谱、中等毒性的有机磷类杀虫剂, 其化学名称为 O,O-二乙基-

O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基) 硫逐磷酸酯, 1965 年由美国陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)研制成功, 至今仍是全球长盛不衰的大吨位农药。随着毒死蜱生产和用量的增加, 人们对其环境行为和生态安全进行了研究和评估^[1-2]。根据研究数据, 美国、加拿大等国家开始对毒死蜱采取限用措施, 同时对水体中残留有毒死蜱的主要代谢物 3,5,6-三氯-2-吡啶酚(简称

收稿日期: 2011-01-05

基金项目: 国家科技支撑计划(2007BAD89B03), 国家级公益性科研院所基本科研业务费资助

作者简介: 孙宝利(1975-), 女, 辽宁朝阳人, 在读博士, 助理研究员, 从事农药环境行为研究。E-mail: baolisun_6@126.com

* 通讯作者: 曾希柏 E-mail: xbzeng65@hotmail.com

3,5,6-TCP)的事件给予关注^[3],3,5,6-TCP在水中的溶解度为 $49.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH7), pK_a 值为4.55^[4],其同系物2,4,5-TCP和2,4,6-TCP已被列为美国EPA优先监测对象^[5]。已有研究表明,3,5,6-TCP对土壤中微生物的毒性远高于母体农药毒死蜱^[6]。由于物理化学性质的不同,农药代谢物在环境中的迁移、归宿和生物利用性等方面与母体农药不尽相同,为此,人们已经逐渐重视农药代谢物的环境行为研究和安全评价。目前,国内已有研究开始关注毒死蜱以及主要代谢物3,5,6-TCP在高尔夫球场的残留^[7],但尚未见3,5,6-TCP在土壤中环境行为研究的报道。本文应用OECD(Organisation for Economic Co-operation and Development)106指南^[8]中推荐的批量平衡试验方法,研究了毒死蜱代谢物3,5,6-TCP在6种典型土壤中的吸附-解吸行为,以期对3,5,6-TCP的环境风险评价提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

本研究选择了6种具有代表性的耕作土壤,分别是:黑土(黑龙江)、潮沙土(北京)、褐土(北京)、紫色土(四川)、黄壤(贵州)、第四纪红土(湖南)。采样深度

均为0~20 cm,所采集的土壤风干后过100目筛。供试土壤的基本理化性状如表1所示。

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of six kinds of soils					
土壤类型	粘粒/%	粉粒/%	砂粒/%	有机质/%	pH _{CaCl2}
黑土	33.34	53.44	13.22	7.40	7.62
潮沙土	16.44	40.83	42.73	1.80	8.38
褐土	18.41	45.56	36.03	2.60	7.95
紫色土	51.43	34.90	13.67	1.14	7.89
黄壤土	34.34	18.84	46.82	1.60	7.69
第四纪红土	50.17	19.83	30.00	2.80	4.60

1.2 测定方法

应用高效液相色谱仪紫外检测器测定水溶液中3,5,6-TCP含量,具体色谱条件见文献[7]。水土比为2:1的测试样品在 $5\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心5 min后,分取上层水溶液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后上机测定。在 $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围设5个点作3,5,6-TCP的标准工作曲线用于样品的定量分析,线性方程为

$$Y=356\,093x-2\,215.9\text{ 相关系数为 }0.999\,93$$

图1为水样中3,5,6-TCP($0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)的色谱图和3,5,6-TCP($1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)标准溶液的色谱图,仪器的定量限为 $0.001\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

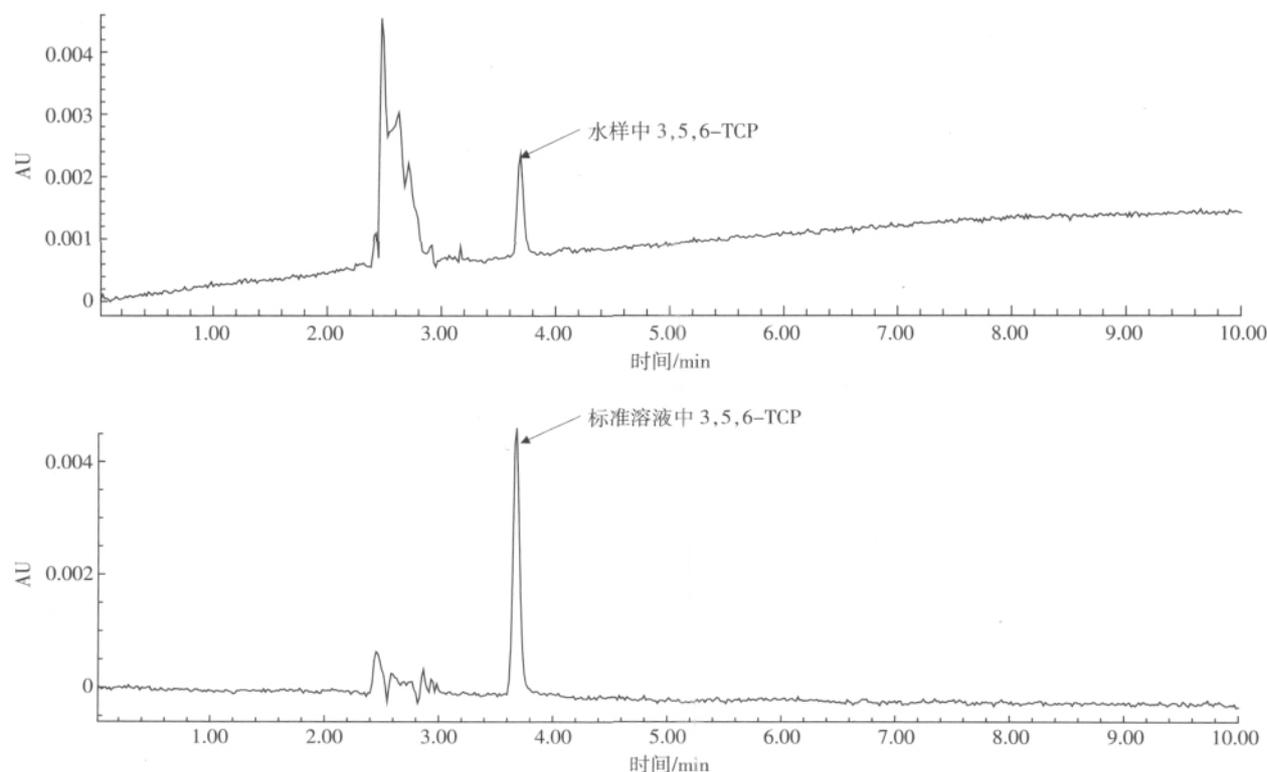


图1 水样和标准样的3,5,6-TCP色谱图

Figure 1 3,5,6-TCP chromatograms of water sample and standard solution

1.3 实验方法

1.3.1 吸附-解吸动力学实验

称取过 2 mm 筛风干土样 5.000 g 于 50 mL 离心管中,按水土比 2:1 加入 10 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的氯化钙溶液,振荡平衡 12 h 后,加入 10 μL 1 000 μg·mL⁻¹ 的 3,5,6-TCP 溶液(乙腈含量少于总体积的 1%),使水溶液体系中 3,5,6-TCP 的浓度为 1 μg·mL⁻¹。密封后在室温下振荡,定时取样(0、10、30 min 和 1、2、4、6、8、10、24 h)测试。解吸动力学实验步骤同上,在吸附达到 24 h 后,于 5 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min,然后固液分离,转移水样,再加入 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液,使体系体积为 10 mL,继续在室温下振荡,定时取样(0、10、30 min 和 1、2、4、6、8、10、12、24 h)测试。

1.3.2 等温吸附-解吸实验

称取过 2 mm 筛风干土样 5.000 g 于 50 mL 离心管中,按水土比 2:1 加入 10 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液,振荡平衡 12 h 后,加入 10 μL 一定浓度的 3,5,6-TCP 储备液(乙腈含量少于总体积的 1%),使得水溶液体系中 3,5,6-TCP 浓度分别为 0.2、0.5、1、5、10、20 μg·mL⁻¹。密封后在室温条件下振荡 24 h,样品于 5 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min,上清液用于测试,土壤同时做解吸等温实验。向离心管中补足 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液至 10 mL,密封后在室温条件下振荡 24 h,样品于 5 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min,测定上清液中 3,5,6-TCP 的含量。

以上实验均重复 3 次,并以不加土壤进行空白实验,以消除系统误差。

1.4 数据处理方法

吸附平衡后,土壤对 3,5,6-TCP 的吸附量按公式(1)计算:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{ads}) \times 10}{m} \quad (1)$$

式中 q_{ads} 为吸附量(单位质量土壤中所吸附 3,5,6-TCP 的量) μg·g⁻¹; C_{ads} 为体系达到吸附平衡后水溶液中 3,5,6-TCP 的浓度 μg·mL⁻¹; C_0 为水溶液中 3,5,6-TCP 的起始浓度 μg·mL⁻¹; 10 为体系中的溶液体积数 mL; m 为土壤质量 g。

解吸平衡后,仍然被土壤吸附的 3,5,6-TCP 的量用公式(2)计算:

$$q_{des}^{ads} = \frac{(C_0 - C_{ads} - C_{des}) \times 10}{m} \quad (2)$$

式中 q_{des}^{ads} 为体系达到解吸平衡后仍然被土壤吸附的 3,5,6-TCP 的量 μg·g⁻¹; C_{ads} 为体系达到吸附平衡后水溶液中 3,5,6-TCP 的浓度 μg·mL⁻¹; C_0 为水溶液中 3,5,6-TCP 的起始浓度 μg·mL⁻¹; C_{des} 为体系达到解吸平衡后水溶液中 3,5,6-TCP 的浓度 μg·mL⁻¹; 10 为体系中的溶液体积数 mL; m 为土壤质量 g。

本文应用 Excel 软件对数据进行计算处理。

2 结果与分析

2.1 3,5,6-TCP 在土壤中的吸附动力学

6 种土壤中 3,5,6-TCP 的吸附动力学特征如图 2 所示。可以看出 3,5,6-TCP 在第四纪红土、黑土、黄壤土、褐土上的吸附可分为瞬间快速吸附、快速吸附和慢速吸附 3 个过程。其中,瞬间快速吸附发生在吸附的 0~2 h 内,吸附量达到平衡吸附量的 50% 以上,随后以较快吸附速率进入吸附的第二阶段快速吸附阶段,直到 12 h 后达到吸附平衡;之后进入第三阶段慢吸附阶段。3,5,6-TCP 在紫色土和潮沙土上的吸附仅为两个过程:瞬间快速吸附和慢速吸附。其中,瞬

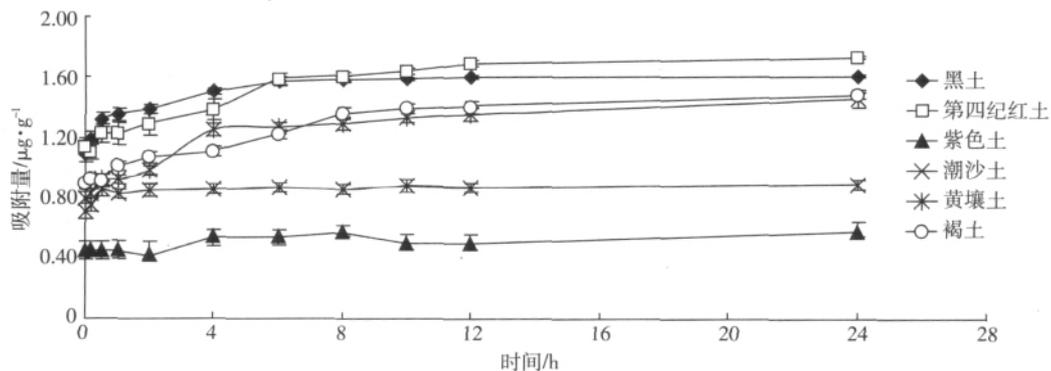


图 2 3,5,6-TCP 在 6 种土壤上的吸附动力学曲线

Figure 2 Adsorption kinetic curves of 3,5,6-TCP on six kinds of soils in 24 h

表2 3,5,6-TCP在6种土壤上吸附动力学参数
Table 2 Adsorption kinetic parameters of 3,5,6-TCP on six kinds of soils

土壤类型	Elovich 方程 $q_t = a + k \ln t$		双常数方程 $\ln q_t = a + k \ln t$		抛物线扩散方程 $q_t = a + kt^{1/2}$	
	r^2	k	r^2	k	r^2	k
第四纪红土	0.923	0.32	0.939	0.10	0.922	0.15
黑土	0.964	0.21	0.963	0.07	0.920	0.11
黄壤土	0.917	0.33	0.939	0.13	0.956	0.15
褐土	0.886	0.31	0.913	0.11	0.969	0.17
潮沙土	0.707	0.05	0.696	0.03	0.582	0.03
紫色土	0.519	0.06	0.522	0.05	0.575	0.03

间快速吸附发生在吸附的0~1 h内,吸附量达到吸附平衡的70%。随后进入吸附平衡的慢吸附阶段。吸附平衡时6种土壤对3,5,6-TCP的吸附能力依次为第四纪红土>黑土>褐土>黄壤土>潮沙土>紫色土。吸附率(土壤所吸附3,5,6-TCP的量占投入到水-土体系中总3,5,6-TCP量的百分率)分别为86.4%、80.0%、78.0%、68.0%、45.0%和29.0%。

由于土壤颗粒大小、孔隙、粘土矿物类型以及有机质的组成和比例各异,其对3,5,6-TCP的吸附不能很好地用准一级和准二级动力学方程拟合,这与文献[9-11]的研究结果一致。表2给出应用Elovich方程、双常数方程和抛物线扩散方程的拟合结果,3种方程对紫色土和潮沙土的拟合度均小于0.85,其他4种土壤的拟合度均高于0.85,说明紫色土、潮沙土吸附过程与其他4种土壤存在较大差别。同时,根据3个拟合方程计算出6种土壤的表现速率常数 K 值,从表2可以看出紫色土和潮沙土的 K 值最小,到达吸附平衡的时间最短。

2.2 3,5,6-TCP在土壤中的解吸动力学

6种土壤对所吸附3,5,6-TCP的解吸动力学如

图3所示。可以看出3,5,6-TCP在6种土壤中的解吸平衡所需要的时间小于吸附平衡所需要的时间,其解吸动力学过程可分为快速解吸和达到平衡后的慢解吸两个过程。其中,紫色土和潮沙土几乎在1 h内达到解吸平衡;其余4种土壤基本在4 h内完成。从土壤中解吸出来3,5,6-TCP的量由低到高分别为第四纪红土(0.134 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)<黑土(0.22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)<褐土(0.24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)<黄壤土(0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)<潮沙土(0.34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)<紫色土(0.44 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。解吸率(解吸量与吸附量相比)分别为第四纪红土(8%)<黑土(15.6%)<褐土(17.6%)<黄壤土(26%)<潮沙土(31%)<紫色土(89%)。

2.3 3,5,6-TCP在土壤中的等温吸附

6种土壤中的3,5,6-TCP的等温吸附如图4所示。由于土壤属于非均匀表面,吸附既可以发生在粘土矿物表面上,也可以发生在有机质基体上,因此,不能很好地用Langmuir方程进行拟合[12]。表3给出了一般线性方程和Freundlich方程的拟合结果。在本研究中,3,5,6-TCP浓度在0.2~20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内(相差100倍),应用Freundlich方程拟合得出的 K_f 吸附常数从1.37~6.74 $\mu\text{g}^{1-n_f}\cdot\text{mL}^{n_f}\cdot\text{g}^{-1}$,经验常数 n_f 从0.67~1;应用一般线性方程拟合得到的吸附系数 K_d 值从0.50~1.30 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而根据《OECD化学品测试指南106》(2001),化合物在 $K_d^{\text{soil}} \leq 0.3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,由于分析误差,不能准确评价,需要同时测定水相和土壤中的化合物。当 $K_d \leq 1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时具有很大的迁移风险。根据表3的结果,3,5,6-TCP在土壤中的迁移风险由高到低可排列为紫色土>潮沙土>黄壤土>褐土。

2.4 3,5,6-TCP在土壤中的等温解吸

6种土壤中的3,5,6-TCP的等温解吸如图5所示。有机物在土壤中的吸附和解吸是一个反应的互逆过

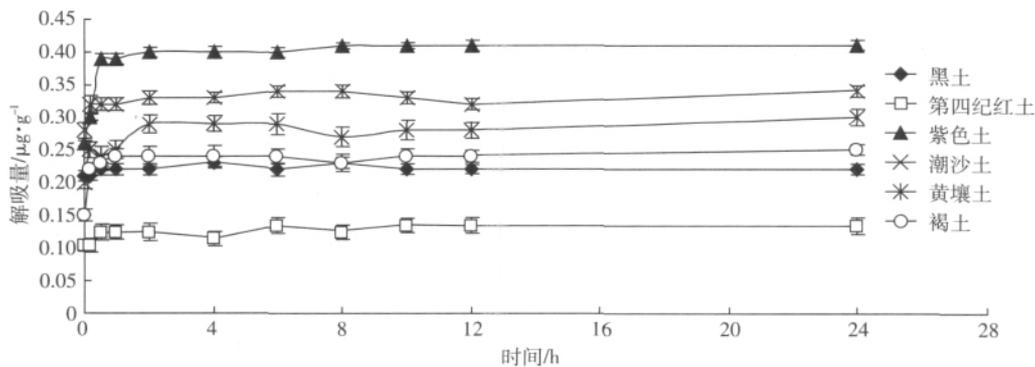


图3 3,5,6-TCP在6种土壤上的解吸动力学曲线

Figure 3 Desorption kinetic curves of 3,5,6-TCP of on six kinds of soils in 24 h

表 3 3,5,6-TCP 在六种土壤上的等温吸附的 Freundlich 方程和线性方程拟合

Table 3 The Freundlich and Liner models for adsorption of 3,5,6-TCP on six kinds of soils

土壤类型	Freundlich 等温方程			一般线性方程	
	$\lg C_s^{ads}(eq) = \lg K_f^{ads} + (1+n) \lg C_{aq}^{ads}(eq)$	n^{ads}	r^2	$K_d^{ads}/mL \cdot g^{-1}$	r^2
第四纪红土	6.74	0.68	0.998	1.30	0.999
黑土	6.18	0.67	0.984	1.26	0.996
褐土	4.13	0.68	0.996	0.96	0.991
黄壤土	2.20	0.75	0.993	0.72	0.993
潮沙土	1.37	0.95	0.999	0.68	0.997
紫色土	1.37	1.00	0.997	0.50	0.985

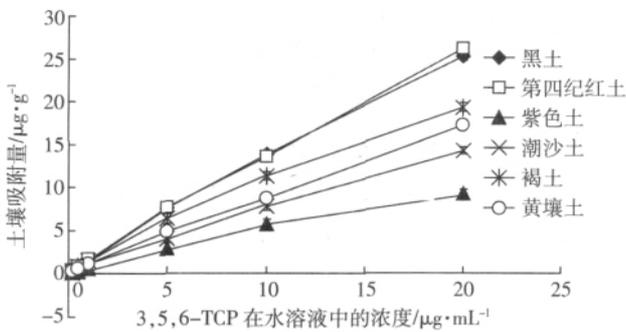


图 4 3,5,6-TCP 在 6 种土壤上的等温吸附曲线

Figure 4 Adsorption isothermal curves of 3,5,6-TCP of on six kinds of soils

程,由于二者反应速率的不同,更利于朝向某一个方向进行,因而出现滞后现象^[13-14]。应用 Freundlich 等温解吸方程和一般线性方程对数据进行拟合,3,5,6-TCP 基于 Freundlich 等温吸附和等温解吸拟合方程的 n 值,计算滞后系数 $H=n_{des}/n_{ads}$,结果见表 4。

3 讨论

3.1 3,5,6-TCP 在 6 种土壤上的吸附-解吸特征

就有机物在土壤/沉积物中的吸附多端元反应模

表 4 3,5,6-TCP 在 6 种土壤上的等温解吸的 Freundlich 方程和线性方程拟合

Table 4 The Freundlich and Liner models for desorption of 3,5,6-TCP on six kinds of soils

土壤类型	H	Freundlich 等温方程 $\lg C_s^{ads}(eq) = \lg K_f^{ads} + (1+n) \lg C_{aq}^{ads}(eq)$			一般线性方程 $K_{des} = \frac{m_s^{ad}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{aq}^{ads}(eq)} \cdot \frac{V_T}{m_{soil}}$	
		$K_f^{des}/\mu g^{1-n} \cdot mL^{n} \cdot g^{-1}$	n_f^{des}	r^2	$K_{des}/mL \cdot g^{-1}$	r^2
第四纪红土	1.68	1.33	1.14	0.998	1.03	0.996
黑土	2.49	0.18	1.65	0.961	1.00	0.987
黄壤土	2.34	0.27	1.59	0.997	0.63	0.979
褐土	1.61	0.36	1.20	0.955	0.35	0.986
潮沙土	1.21	0.44	1.15	0.996	0.33	0.999
紫色土	1.11	0.52	1.11	0.936	0.18	0.969

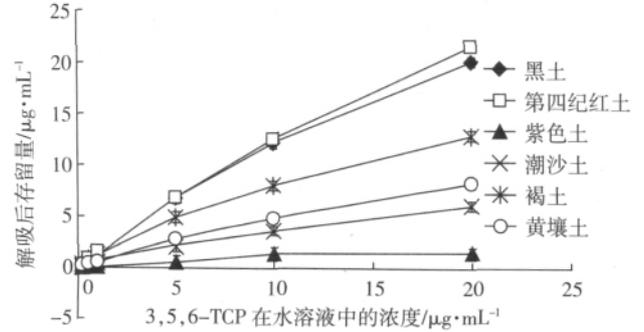


图 5 3,5,6-TCP 在 6 种土壤上的等温解吸曲线

Figure 5 Desorption isothermal curves of 3,5,6-TCP of on six kinds of soils

型(distributed reactivity model, DRM),Walter^[12]认为吸附分为 3 个类型:Domain 型,吸附主要发生在土壤矿物表面点位上,表现为对矿物表面的占据,吸附能力低、速度快,为非竞争态,吸附行为更接近于线性吸附(为 H 型);Domain 型,吸附主要发生在膨胀、高度异形化的有机质上,吸附行为更类似于有机物在水和有机溶剂中的分配行为,在整个等温吸附过程中存在着线性成分,但总体为非线性吸附;Domain 型,吸附主要发生在密实但仍然异形化的有机质上,是非均能量的点位吸附,包括高能量点位吸附和低能量点位吸附,为非线性吸附。该理论认为土壤对有机污染物的吸附属于哪个类型或者以哪种类型为主,与土壤和有机物污染物的理化性质有关。

常见的吸附动力学模型有准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程、双常数方程和抛物线扩散方程。由于土壤体系具有非均质性,应用准一级和准二级动力学方程进行拟合的结果较差。本实验中发现 3,5,6-TCP 在黑土、第四纪红土、黄壤土和褐土上的吸附符合 Elovich 方程、双常数方程和抛物线扩散方程($r^2 > 85\%$),说明 3,5,6-TCP 在这 4 种土壤上

的吸附特征符合3个方程对扩散吸附、点位吸附过程的描述和界定,即它们对3,5,6-TCP的吸附先是快速的表面吸附,然后是慢速的扩散吸附和点位吸附。3个方程对3,5,6-TCP在潮沙土和紫色土上的拟合度偏低,其吸附动力曲线也反映出潮沙土和紫色土的吸附仅存在快速吸附阶段,说明其吸附主要为粘土矿物表面的快速吸附。

在解吸动力学过程中,发生在土壤矿物表面的吸附很容易,也能很快地被解吸下来,而迁移、扩散到粘土矿物内部,与有机质基体发生高能量点位吸附的慢速吸附则不容易被解吸下来。在解吸动力学曲线中不难发现,3,5,6-TCP在6种土壤上的解吸速度非常快,很快就达到解吸平衡,快速、容易吸附的量也会快速、容易的解吸下来。如需进一步增加解吸量,就要破坏原有平衡体系,或者延长解吸时间尺度,或者更换体系的解吸溶剂种类或者增大振荡的强度。这一现象也给有机物的污染修复提出更高的技术要求。

根据3,5,6-TCP在6种土壤上的吸附特征,其等温吸附和解吸曲线应用Freundlich方程和一般线性方程拟合结果较好, Freundlich方程更适合对吸附点位模型、非线性吸附过程描述。Freundlich方程经验常数 n_f^{abs} 与1偏离越大,就越偏离线性行为,吸附效率越高,吸附过程越复杂,既有与矿物表面的物理吸附,也有进入矿物内部以及与有机质基体发生点位吸附形成化学力吸附。3,5,6-TCP在紫色土和潮沙土上的 n_f^{abs} 值接近1,说明其吸附主要是与表面矿物质的物理吸附作用。紫色土解吸率89%(大于75%),进一步说明紫色土的吸附过程为可逆性吸附。有机物在土壤上的吸附-解吸过程往往存在滞后效应,吸附与解吸的速率不同,导致同一反应的互逆过程朝某一个方向进行。根据滞后系数 H 可以判断滞后效应^[13],其中 $0.7 < H \leq 1.0$ 表示吸附的速度与解吸的速度相同,其吸附与解吸的等温线重合,无滞后效应;当 $H < 0.7$ 时,解吸速度小于吸附速度,为正滞后效应;当 $H > 1.0$ 时,为负滞后效应。3,5,6-TCP在6种土壤上的 H 均大于1(见表4),说明解吸速率大于吸附速率。吸附-解吸动力学曲线也表明解吸在1h内就达到平衡,而吸附在10h内达到平衡,说明不能在相同的时间达到吸附-解吸两个过程的平衡。因此,当对土壤进行3,5,6-TCP污染修复时,需要考虑负滞后效应。

3.2 影响3,5,6-TCP在土壤中吸附解吸的主要因素

已有研究表明,农药等有机污染物在土壤中的吸附受多种因素影响,主要包括pH、有机质、粘土矿物

种类、土壤颗粒组成等^[15]。有机质含量高、粘粒组分大的土壤往往对农药等有机物有较强的吸附作用^[9-11],根据表1数据,黑土在有机质含量和粘粒组成上更具有吸附优势。但是,在本研究中第四纪红土对3,5,6-TCP的吸附反而高于黑土。pH对极性离子型农药吸附的影响程度高于有机质,并在pKa值发生最大吸附效率^[16-19]。3,5,6-TCP属于含有3个氯原子的吡啶酚类化合物,其pKa值为4.5。当环境pH值高于4.5时,3,5,6-TCP主要以阴离子形态存在,由于土壤属于带负电的胶体,以阴离子形态存在加大了两者的同性排斥作用,因而不利于吸附作用发生。这说明即使黑土在有机质和粘土组成上占有优势,但因3,5,6-TCP在黑土溶液体系(pH7.62)中以阴离子形式存在而受到了电性相斥的阻力。当pH值低于4.5时,3,5,6-TCP主要以中性分子形态存在,促进了有机质在非水相体系上的分配作用,红土的pH4.6接近于3,5,6-TCP的pKa值,以中性分子形态存在的分子数达到优势,有利于分配作用的发生,因而能够达到最大吸附效率。

有研究^[10]指出,当有机质含量小于2%时,有机农药会吸附在所有有机质表面上,研究也发现粘粒与有机质共同来提供吸附位点进而影响土壤农药的吸附率,相对于土壤粘粒,有机物在有机质基体上的吸附更强。这也决定了紫色土与潮沙土在pH相近,并且紫色土粘土比例51.43%远远高于潮沙土16.4%的情况下,由于有机质含量1.14%小于砂土的1.8%,所提供有限的吸附位点而使得紫色土吸附效率低于潮沙土。6种土壤的有机质对3,5,6-TCP吸附的影响程度要大于土壤粘粒的影响。综上所述,影响3,5,6-TCP在土壤中的吸附因素的强度顺序为pH值>有机质含量>粘粒组成。

4 结论

(1)6种土壤对3,5,6-TCP的吸附率分别为第四纪红土86.4%,黑土80.0%,黄壤土78.0%,褐土68.0%,潮沙土45.0%和紫色土29.0%。 K_d 值分别为红土 $1.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ >黑土 $1.26 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ >黄土 $0.96 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ >潮褐土 $0.72 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ >砂土 $0.68 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ >紫色土 $0.50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,说明3,5,6-TCP在黄壤土、褐土、潮沙土和紫色土中的淋溶风险较大。

(2)6种土壤对所吸附3,5,6-TCP的解吸量由低到高排列为第四纪红土($0.134 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)<黑土($0.22 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)<褐土($0.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)<黄壤土($0.30 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)<潮

沙土($0.34 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) < 紫色土($0.44 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 解吸率排列为第四纪红土(8%) < 黑土(15.6%) < 褐土(17.6%) < 黄壤土(26%) < 潮沙土(31%) < 紫色土(89%)。紫色土的淋溶风险最大,虽然第四纪红土、黑土对 3,5,6-TCP 具有一定的吸持作用,但是需要进一步研究 3,5,6-TCP 对土壤微生物生态毒理作用,进而判断其环境安全性。

(3) 3,5,6-TCP 在紫色土、潮沙土上的吸附表现为线性吸附,而在其他 4 种土壤上为非线性吸附,且其吸附-解吸均为不可逆过程,存在着解吸滞后效应。

参考文献:

- [1] 李界秋,黎晓峰,沈方科,等. 毒死蜥在土壤中的环境行为研究[J]. 中国农学通报, 2007, 23(1):168-170.
LI Jie-qiu, LI Xiao-feng, SHEN Fang-ke, et al. Study on environmental behavior of chlorpyrifos in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(1):168-170.
- [2] 毛应明,王学松,沈伟健,等. 毒死蜥在小麦植株及土壤环境中的残留特征[J]. 环境科学研究, 2007, 20(5):105-108.
MAO Ying-ming, WANG Xue-song, SHEN Wei-jian, et al. The residual property of chlorpyrifos in wheat seedling and soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(5):105-108.
- [3] Liu B, McConnell L L, Torrents A. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay[J]. *Chemosphere*, 2001, 44:1315-1323.
- [4] Hilla Shemer, Charlesm Sharpless, Karl Linden. Photodegradation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in aqueous solution[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2008, 168:145-155.
- [5] Keith L H, Telliard W A ES & T. Special report Priority pollutants Part I-A perspective view[J]. *Environmental Science and Technology*, 1979, 13:416-423.
- [6] Devashis Sardar, Ramen K Kole. Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some plant nutrients in soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 61:1273-1280.
- [7] 刘承兰,钟国华,高燕,等. 测定环境水中毒死蜥及其降解产物的固相萃取-高效液相色谱法[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2008, 36(2):215-221.
LIU Cheng-lan, ZHONG Guo-hua, GAO Yan, et al. Determination of chlorpyrifos and its metabolite in water samples by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Northwest A & F University(Nat Sci Ed)*, 2008, 36(2):215-221.
- [8] <http://oecd-ilibrary.org/content>
- [9] Kumar M, Philip L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 62:1064-1077.
- [10] Pusino A, Fiori M, Braschi I, et al. Adsorption and desorption of triasulfuron by soil[J]. *Agric Food Chem*, 2003, 51:5350-5354.
- [11] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:338-343.
- [12] Walter J, Weber J R, Eugene J, et al. Contaminant interactions with geosorbent organic matter Insights drawn from polymer sciences[J]. *Wat Res*, 2001(35):853-868.
- [13] Zhi-guo Pei, Xiao-quan Shan, Tao Liu, et al. Effect of lead on the sorption of 2,4,6-trichlorophenol on soil and peat[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147:764-770.
- [14] 杨志群,姚焕炬,任婷,等. P, P'-DDT 在黄河兰州段沉积物上的吸附/解吸特性及影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11):174-179.
YANG Zhi-qun, YAO Huan-ju, REN Ting, et al. Characteristics and effect factors for the sorption and desorption of p, p'-DDT on sediment of the Yellow River in Lanzhou[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):174-179.
- [15] Gao J P, Maguhn J, Spitzauer P, et al. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelweiher pond(south Germany). I. Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH[J]. *Water Res*, 1998, 32(5):1662-1672.
- [16] Alok Sinha, Purnendu Bose. Interaction of 2,4,6-trichlorophenol with high carbon iron filings: Reaction and sorption mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164:301-309.
- [17] Chen Guang-Cai, Shan Xiao-Quan, Wang Yu-Sheng, et al. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II)[J]. *Water Research*, 2009, 43:2409-2418.
- [18] Dentel S K, Bottero J Y, Khatib K, et al. Sorption of Tannic acid, Phenol, and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays[J]. *Wat Res*, 1995, 29(5):1273-1280.
- [19] Hsieh T L, Kao M M. Adsorption of carbofuran on lateritic soils[J]. *J Hazard Mater*, 1998, 58:275-284.