

刘婕丝, 刘红玉, 曾光明, 等. 2009 表面活性剂对二嗪磷在不同土壤中吸附迁移的影响 [J]. 环境科学学报, 29(10): 2118-2125

Liu J S, Liu H Y, Zeng G M, et al. 2009. Effects of surfactants on the behavior of diazinon in different soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(10): 2118-2125

表面活性剂对二嗪磷在不同土壤中吸附迁移的影响

刘婕丝, 刘红玉*, 曾光明, 付启明, 周仁华, 储超

湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082

收稿日期: 2008-12-16 修回日期: 2009-04-21 录用日期: 2009-07-24

摘要: 采用批量平衡法和薄层层析法, 分别研究了不同浓度的 3 种表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、Tween-80 和十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 对二嗪磷在湖南省具有代表性的 6 大土类、9 种不同母质土壤中吸附和迁移性能的影响。结果表明, SDBS 能够明显地降低各种土壤对二嗪磷的吸附, 促进二嗪磷的迁移作用, 并且吸附平衡系数 (K_d)、迁移值 (R_f) 分别随 SDBS 浓度增大而增大、减小。浓度成显著的负相关和正相关关系。Tween-80 和 CTAB 对二嗪磷在土壤中的吸附和迁移表现出一定的相似性, Tween-80 浓度在 0.1~2 倍临界胶束浓度 (CMC) 范围内 (CTAB 浓度为 0.80~87.43 mg L⁻¹), 其 K_d 值、 R_f 值分别随表面活性剂浓度增大而增大、减小, 而 Tween-80 浓度在 2~5 倍临界胶束浓度的范围内 (CTAB 浓度为 87.43~191.60 mg L⁻¹), 则出现与之相反的变化趋势。

关键词: 表面活性剂; 吸附; 迁移; 二嗪磷; 土壤

文章编号: 0253-2468(2009)10-2118-08 中图分类号: X53 文献标识码: A

Effects of surfactants on the behavior of diazinon in different soils

LIU Jiesi, LIU Hongyu*, ZENG Guangming, FU Qiming, ZHOU Renhua, CHU Chao

College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

Received 16 December 2008; received in revised form 21 April 2009; accepted 24 July 2009

Abstract The effects of three different surfactants (SDBS, Tween-80 and CTAB) on the adsorption and mobility of diazinon were studied in nine soil types using batch equilibrium experiments and soil thin layer chromatography. The soils had different physical properties and included the six representational soil types in Hunan province. SDBS significantly reduced the adsorption and accelerated the mobility of diazinon in a variety of soils. The adsorption coefficient (K_d) was negatively correlated with the concentration of SDBS while the mobility factors (R_f) were positively correlated with the SDBS concentration. Tween-80 and CTAB had similar effects on the adsorption and mobility of diazinon from 0.1CMC to 2CMC (CTAB 0.80~87.43 mg L⁻¹). In both cases, the K_d and R_f showed positive correlation and negative correlations with the surfactant concentration, respectively. However the opposite trend appeared from 2CMC to 5CMC (CTAB 87.43~191.60 mg L⁻¹).

Keywords surfactants; adsorption; transport; diazinon; soil

1 引言 (Introduction)

二嗪磷 (Diazinon, 2,4-D) 又名二嗪农、地亚农、大亚仙农, 是一种具有中等毒性的有机磷杀虫杀螨剂, 同时兼有触杀、胃毒、熏蒸及内吸作用, 其对环境生物的毒性很高。美国环保局已于 2001 年禁止在居室环境及某些农作物上使用二嗪磷 (USEPA, 1999)。目前, 我国二嗪磷的使用范围仍然较广, 截止到 2005 年, 共有 17 家农药企业登记生产二嗪磷原药及制剂。当二嗪磷进入土壤后, 一

部分被植物吸收用于控制目标害虫的生长繁殖, 而大部分则被持留在土壤中直到被各种生物和非生物过程降解或者迁移扩散到深层土壤或地下水环境中。

对于自然土壤而言, 其对二嗪磷的吸附能力取决于土壤本身的各种理化性质及组成特征, 特别是土壤有机质含量和黏粒所占的比例 (Fernandes *et al.*, 2003; Wauchope *et al.*, 2002)。但随着现代工农业的迅速发展, 土壤在接纳二嗪磷等各种农药的同时也伴随着其他化学物质的渗入, 而表面活性

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (No. 05JJ30021)

Supported by the Hunan Natural Science Foundation (No. 05JJ30021)

作者简介: 刘婕丝 (1986-), 女, E-mail: jessi018@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: hylia@126.com

Biography: LIU Jiesi (1986-), female, E-mail: jessi018@163.com; * Corresponding author, E-mail: hylia@126.com

剂则是其中最为常见的一种 (Abu-Zreig *et al.*, 1999; Hernandez *et al.*, 2007). 表面活性剂能够随着各种迁移活动进入土壤环境, 成为影响土壤中污染物迁移扩散、生物积累及生物毒性的重要因素 (占新华等, 2001; Mara *et al.*, 2003).

表面活性剂对土壤环境中农药环境行为的影响, 特别是对农药在土壤中吸附迁移的影响, 已成为当前国内外相关学术领域高度重视的热门研究课题 (Carthy *et al.*, 1989). 现有的对表面活性剂影响有机污染物在土壤中吸附作用的研究, 一般是针对某种表面活性剂和单一土壤类型进行的 (曹罡, 2002; 徐霞, 2003; 汪传刚等, 2007), 而对不同类型表面活性剂对农药在多种土壤类型中环境行为影响的差异性报道较少, 有关土壤性质与吸附行为之间相关性分析的报道则更为鲜见. 由于二嗪磷施用的广泛性, 确定其在不同土壤中的吸附和迁移行为模式对于准确预测土壤中二嗪磷的环境归宿及其治理有着重要的意义. 因此, 本文采用批量平衡法

和薄层层析法, 分别研究不同浓度的 SDBS、Tween-80 和 CTAB 对二嗪磷在湖南省具有代表性的 6 大土类、9 种不同母质土壤中吸附和迁移性能的影响, 并采用 Pearson 相关性分析方法对二嗪磷在土壤中的吸附规律与表面活性剂影响前后土壤各种特性之间的关系进行分析, 为深入阐述和比较不同类型表面活性剂对二嗪磷在各种土壤的吸附和迁移规律提供依据和参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 供试土壤

分别从湖南省各地收集具有代表性的 6 大土类、9 种不同母质的土壤表层洁净土壤混合物 (0~25 cm) 作为实验中的土壤样品, 采样方法参照土壤环境监测技术规范中的相关步骤进行 (HJ/T 166-2004). 土壤去除根茎、树叶等残骸, 室内风干后混匀研磨, 过 2mm 筛网, 按经典方法分析土壤理化性质 (鲍士旦, 2002). 各土壤样品的理化性质如表 1 所示.

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Characteristics of the soils employed

编号	土壤类型	采集地点	母质	pH	有机物	CEC ^① / (cmol kg^{-1})	颗粒组成 ^②		
							黏粒	粉沙	沙粒
S1	红壤	桃源县	砂岩风化物	4.45	2.32%	8.75	15.27%	58.36%	26.37%
S2	红壤	衡阳县	花岗岩风化物	4.82	3.29%	16.45	22.67%	56.65%	20.68%
S3	黄壤	张家界	花岗岩风化物	5.31	4.59%	16.55	36.13%	49.75%	14.10%
S4	黄壤	衡山县	板页岩风化物	4.73	4.32%	9.18	35.99%	32.20%	31.81%
S5	黄棕壤	张家界	砂岩风化物	5.28	6.53%	22.06	29.2%	61.66%	9.14%
S6	酸性紫色土	桃源县	紫色砂岩风化物	5.28	2.81%	12.92	16.83%	55.45%	27.70%
S7	碱性紫色土	衡东县	紫色砂页岩	7.79	0.89%	16.27	7.44%	69.14%	23.42%
S8	水稻土	衡东县	第四纪红土	4.95	3.21%	11.22	21.84%	61.13%	17.03%
S9	潮土壤	汉寿县	湖积物	5.59	2.16%	12.29	15.73%	48.77%	35.48%

注: ①CEC 为阳离子交换量 ②粒径分布: 黏粒 $\leq 2\mu\text{m}$, 粉沙 2~20 μm , 沙粒 20~2000 μm .

2.2 试剂

实验中所使用的二嗪磷 (海利化工, 湖南) 纯度 $\geq 93\%$, 溶解度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (25°C), 正辛醇/水分配系数的对数值 ($\log K_{ow}$) 为 3.3 (Morrica *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2004). 将二嗪磷用去离子水或下述系列浓度的表面活性剂溶液配制成 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶

液. 表 2 中是用作实验试剂的 3 种不同类型表面活性剂. 其中, SDBS 和 Tween-80 用去离子水分别配制成 0.1、1、2 和 5 倍临界胶束浓度的系列溶液 (以下分别简述为 0.1CMC、1CMC、2CMC 和 5CMC); CTAB 系列溶液按照拥有最大的阳离子交换量的 S5 的 CEC 值 ($22.06 \text{ cmol kg}^{-1}$) 配制, 其浓度梯度为

表 2 供试表面活性剂的理化性质

Table 2 Characteristics of the surfactants employed

名称	化学式	相对分子质量	CMC ^① / (mg L^{-1})	类型	产地
十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	348.48	963.2	阴离子型	上海化学试剂公司
Tween-80 (TW 80)	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOS}_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$	1309.00	16.5	非离子型	天津市大茂化学试剂厂
十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{BrN}$	364.45	342.9	阳离子型	上海经纬化工公司

注: ①临界胶束浓度 (CMC) 由表面张力法获得, 表面张力由 JZHY-180 界面张力测定仪测定.

S5 CEC的 1%、50%、100% 和 200%，即为 0.01103、0.1103、0.2206、0.4412 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，忽略 CTAB 对溶液体积的影响，则溶液浓度为 0.80、41.88、87.43、191.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 实验设计

针对二嗪磷在土壤中的吸附和迁移行为，实验分别采取批量平衡法和薄层层析法进行研究，并在同样条件下设计对照实验，即将以下实验中添加的表面活性剂溶液换成去离子水。

2.3.1 批量平衡实验 将 9 种土壤样品各 5g 分别放入 50mL 的磨口三角瓶中，高压灭菌处理，每个三角瓶中分别加入 20mL 用其中 1 种浓度的 1 种表面活性剂配制的二嗪磷溶液，盖紧瓶盖，在空气浴振荡器中恒温 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) 振荡 24h，三角瓶外包有铝箔以防止二嗪磷光解。为防止二嗪磷在实验过程中被生物降解，所有实验均加入质量分数为 0.5% 的 HgCl_2 生物抑制剂。样品在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速和 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 的温度下离心 15min，取上清液 5 mL，检测水样中的农药浓度。

2.3.2 薄层层析实验 称取过筛土壤 10g 置于 100mL 烧杯中，加入去离子水调成稀泥浆，涂于 $7.5 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 玻璃板上，土层厚度控制在 0.50~0.75mm 之间，于室温下自然风干。将二嗪磷用去离子水配制成 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的药液，每块薄板点药液 10 μL ，以不同浓度的表面活性剂溶液为展开剂在室温 (25°C) 下展开。层析结束后按 1.5cm 间距分节收集薄板上的土壤，检测每节土样中的农药残留量，按式 (1) 计算农药在薄板上的比移值 (R_f)。

$$R_f = (\sum Z_i \times M_i) / (Z_w \times \sum M_i) \quad (1)$$

式中， i 表示薄板被分割的节数； Z 表示从薄板第 i 节到原点的平均距离 (cm)； Z_w 表示展开剂前沿移动的距离 (cm)； M_i 表示薄板第 i 节中农药的含量 (μg)。

2.4 农药残留分析

2.4.1 样品提取与分析 土壤样品：分别称取土壤样品 5g 于 50 mL 的三角烧瓶中，加重蒸石油醚 $2 \times 25 \text{ mL}$ ，置于震荡培养箱中以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡 1h 后过滤，合并滤液。滤液经无水 Na_2SO_4 脱水后收集在 50 mL 的容量瓶中，用石油醚定容至 50mL 后进样分析测定。

水体样品：取水样 20 mL 转入分液漏斗中，用 $2 \times 25 \text{ mL}$ 石油醚萃取 2 次，合并提取液。有机相经无水 Na_2SO_4 干燥，浓缩至 1~2mL，用氮气吹干，

石油醚定容至 10mL，供 GC-ECD 测定。

2.4.2 气相色谱分析条件 分析采用 HP 6890 气相色谱仪 (Agilent Technologies Wilmington, DE 美国)，色谱柱采用 DB-1701 型 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$) (J&W Scientific, Folsom, CA 美国)，采用高纯氮气为载气，恒流速 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，空气流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，尾吹流量 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ；进样量为 1 μL ，进样口温度为 250°C ，检测器温度为 280°C ，程序升温过程的初始温度为 45°C (保持 1.5min)，然后以 $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 270°C 。实验测得二嗪磷停留时间为 5.32min。

2.5 数据分析

相关性分析等采用 SPSS 13 统计软件进行 Pearson 相关性分析，并采用双尾检验方法进行显著性检验。

3 结果 (Results)

3.1 吸附等温曲线

用 Freundlich 方程 (式 (2)) 描述二嗪磷在水-土壤体系中的吸附平衡。

$$C_s = K_d \times C_e^n \quad (2)$$

式中， C_s 为达到吸附平衡时土壤中吸附的二嗪磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)； C_e 为达到吸附平衡时液相中二嗪磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)； K_d 是 Freundlich 系数； n 为指数项，一般取值为 0.7~1.2， n 等于 1 时，吸附等温线为线性吸附等温线； n 小于 1 时，吸附等温线为非线性吸附等温线。以 S5 为代表确定二嗪磷在土壤中的等温吸附曲线，二嗪磷浓度梯度分别为 0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、2.50、5.00、10、20 和 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时获得的等温吸附曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出，采用 Freundlich 方程进行拟合得到的方程为 $C_s = 18.963C_e^{1.0061}$ ， $R^2 = 0.9941$ 。

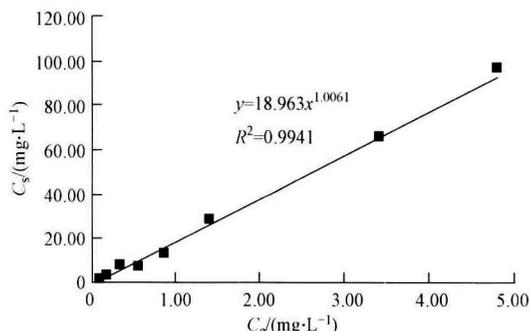


图 1 二嗪磷在 S5 中的吸附等温线 (25°C)

Fig. 1 Adsorption isotherms of diazinon in S5 (25°C)

3.2 土壤吸附

3.2.1 无表面活性剂时土壤对二嗪磷的吸附 供试的 9 种土壤对二嗪磷都表现了较强的吸附作用,以紫色砂页岩为主的碱性紫色土 (S7)和以花岗岩风化物为主的红壤 (S3)分别表现出最小和最大的吸附量(表 3)。根据 K_d 的计算值与土壤的 pH、有机物含量、CEC 值、黏粒含量、粉沙含量和沙粒含量进行 Pearson 相关性分析,所得的相关系数分别为 -0.468 ($p=0.204$)、 0.944 ($p=0$)、 0.342 ($p=0.367$)、 0.898 ($p=0.001$)、 -0.436 ($p=0.241$)和 -0.479 ($p=0.173$),即有机物含量和黏粒含量与 K_d 值之间具有显著相关性,并具有统计学意义。相关性分析结果表明,在没有表面活性剂影响时,土壤对二嗪磷吸附量的大小与土壤中有机质含量和黏粒含量关系最为紧密。

表 3 无表面活性剂时土壤对二嗪磷的吸附特性

Table 3 Characteristics of diazinon sorption in the absence of surfactants

土壤	K_d	土壤	K_d	土壤	K_d
S1	9.41	S4	19.44	S7	5.96
S2	13.38	S5	21.37	S8	12.61
S3	16.11	S6	8.35	S9	8.41

3.2.2 SDBS 对土壤吸附二嗪磷的影响 如表 4 所示,在不同浓度 SDBS 影响下,9 种土壤对二嗪磷的吸附能力均呈现下降趋势,并且每种土壤的 K_d 值均随 SDBS 浓度的增加呈现下降趋势。当 SDBS 浓度从 0.1CMC 增加到 2CMC 时,下降趋势非常明显,而当 SDBS 浓度从 2CMC 增加到 5CMC 时, K_d 值变化不明显。二嗪磷在 9 种土壤中 K_d 的最大值和最小值分别出现在 S4 和 S7 土壤中。

表 4 SDBS 对 K_d 值的影响

Table 4 Effect of SDBS on the K_d value

土壤	不同 SDBS 浓度下的 K_d 值			
	0.1CMC	1CMC	2CMC	5CMC
S1	9.15	7.17	4.68	4.55
S2	11.77	10.24	9.24	9.14
S3	14.42	14.10	12.74	12.06
S4	17.47	16.06	13.74	13.35
S5	17.31	15.28	13.84	12.58
S6	7.21	7.03	5.42	5.14
S7	5.12	5.02	3.83	3.26
S8	11.07	9.94	8.63	8.31
S9	7.80	7.23	5.52	5.23

3.2.3 Tween-80 对土壤吸附二嗪磷的影响 如表 5 所示, Tween-80 的浓度从 0.1CMC 增加到 2CMC

的过程中,9 种土壤对二嗪磷的吸附能力均呈现增长趋势,但当 Tween-80 的浓度由 2CMC 继续增加到 5CMC 时,二嗪磷的 K_d 值反而略有下降。

表 5 Tween-80 对 K_d 值的影响

Table 5 Effect of Tween-80 on the K_d value

土壤	不同 Tween-80 浓度下的 K_d 值			
	0.1CMC	1CMC	2CMC	5CMC
S1	10.45	12.61	17.14	15.87
S2	15.60	18.90	25.59	24.12
S3	21.77	26.08	35.23	31.10
S4	25.69	30.57	41.24	36.92
S5	31.21	38.39	51.91	47.01
S6	8.96	10.85	14.72	13.54
S7	6.52	6.97	9.47	8.57
S8	14.56	18.78	25.52	22.10
S9	9.43	11.7	15.86	14.38

3.2.4 CTAB 对土壤吸附二嗪磷的影响 如表 6 所示,当 CTAB 的浓度低于土壤的阳离子交换量时,即当 CTAB 浓度低于 100% CEC (87.43 mg L^{-1})时,随着 CTAB 的浓度的增加,二嗪磷的 K_d 值明显升高, K_d 值相当于没有表面活性剂影响时的 39.3~109.7 倍,这表明即使少量的 CTAB (如 0.80 mg L^{-1} , 相当于 S5 的 CEC 值的 1%)都能够明显地增加二嗪磷在土壤中的吸附量。但当 CTAB 浓度超过土壤的阳离子交换量之后,土壤对二嗪磷的吸附能力反而出现一定程度的下降。

表 6 CTAB 对 K_d 值的影响

Table 6 Effect of CTAB on the K_d value

土壤	不同 CTAB 浓度下的 K_d 值			
	1% CEC (0.80 mg L^{-1})	50% CEC (41.88 mg L^{-1})	100% CEC (87.43 mg L^{-1})	200% CEC (191.60 mg L^{-1})
S1	15.46	316.96	447.02	401.31
S2	24.86	420.54	718.37	634.57
S3	59.71	591.77	928.41	857.35
S4	42.31	604.34	913.18	811.47
S5	94.65	623.89	1111.25	1008.89
S6	12.27	190.8	328.57	295.74
S7	6.44	415.37	653.95	567.78
S8	26.36	431.75	699.88	629.89
S9	9.91	344.66	517.02	457.9

3.3 二嗪磷在土壤中的迁移

在去离子水和 3 种不同浓度表面活性剂的影响下,二嗪磷在 9 种供试土壤薄层上的移动性能检测结果如表 7 所示。由表 7 可知,在没有表面活性剂影响时,二嗪磷在 9 种土壤中均具有 II 级移动性

能, 即二嗪磷在 9 种土壤样品中均属于较易移动的农药品种. 在 SDBS 的影响下, 二嗪磷在土壤薄板上的移动性增强, 并且 R_f 值随着 SDBS 浓度的增加而增加. 而 Tween-80 和 CTAB 对二嗪磷的迁移性产生的作用与 SDBS 相反, 它们均使二嗪磷在土壤中的迁移能力变弱, 特别是 CTAB 能够极大程度地降

低二嗪磷在土壤薄板上的比移值 (R_f). 另外, 在 Tween-80 和 CTAB 的影响下, 二嗪磷在土壤薄板上的比移值 (R_f) 均随着其浓度的增加而呈现先下降后上升的趋势, Tween-80 和 CTAB 分别在 2CMC 和 100% CEC 浓度附近出现二嗪磷的最小比移值 (R_f).

表 7 二嗪磷在土壤薄板上的比移值 (R_f)Table 7 Mobility factors (R_f) of diazinon on soil-plate

土壤	去离子水	不同 SDBS 浓度下 R_f				不同 Tween-80 浓度下 R_f				不同 CTAB 浓度下 R_f			
		0.1CMC	1CMC	2CMC	5CMC	0.1CMC	1CMC	2CMC	5CMC	1% CEC	50% CEC	100% CEC	200% CEC
S1	0.612	0.633	0.677	0.797	0.801	0.576	0.498	0.313	0.401	0.409	0.123	0.062	0.063
S2	0.571	0.591	0.621	0.742	0.749	0.543	0.465	0.286	0.375	0.383	0.113	0.037	0.045
S3	0.537	0.546	0.591	0.681	0.687	0.491	0.435	0.261	0.348	0.221	0.105	0.029	0.031
S4	0.505	0.519	0.557	0.646	0.659	0.478	0.424	0.248	0.331	0.237	0.091	0.031	0.037
S5	0.474	0.497	0.535	0.626	0.633	0.435	0.384	0.231	0.304	0.195	0.095	0.015	0.025
S6	0.622	0.635	0.672	0.8	0.812	0.591	0.505	0.301	0.401	0.469	0.124	0.057	0.071
S7	0.641	0.652	0.691	0.815	0.821	0.601	0.523	0.317	0.411	0.576	0.128	0.039	0.059
S8	0.591	0.597	0.643	0.753	0.759	0.551	0.485	0.293	0.391	0.381	0.117	0.033	0.061
S9	0.614	0.624	0.672	0.771	0.786	0.577	0.501	0.305	0.395	0.452	0.124	0.037	0.067

4 讨论 (Discussion)

土壤有机质含有大量的吸附活性官能团, 如羧基、酚羟基、羰基、乙醇羟基和甲基等. 几乎所有的有机农药分子都能与有机质生成氢键等共价键、离子键、配位键等 (司友斌等, 2003; Nicola *et al.*, 1992). 土壤的颗粒分布对土壤特性有非常重要的作用, 各种粒径的粒子在土壤中所占的比例决定了土壤体系的比表面积, 同时也决定了土壤的微观构成, 颗粒分布越均匀越容易形成更多的毛细结构, 而土壤比表面积和它的毛细结构对于各种有机物在土壤中的停留具有决定意义 (Morillo *et al.*, 2002, 2005). Chiou (1989) 研究表明, 有机物在土壤中的吸附是在土壤有机质和水中两相的分配过程, 土壤中的有机质是一种有机相, 有机物的土/水分配系数会受 pH 值的影响, 但不是主要的影响因素. CEC 是土壤的重要活性特征, 对于阳离子和基团的吸附具有重要的意义, 但二嗪磷是一种非离子型的有机农药, CEC 对其在土壤中吸附量的影响较小. 而在不同类型的表面活性剂影响下, 土壤对二嗪磷的吸附特性发生了一定的变化. 由图 1 可知, 二嗪磷的吸附等温线接近线性模型, 这和丁言斌 (2000)、陈宝良 (2003) 及 Hernandez (2007) 等的研究结果一致, 认为二嗪磷是典型的非离子有机化合物, 其吸附等温线常为线性. 因此, 本实验后

续研究结果的分析均将二嗪磷按照线性模型进行分析, 即将 Freundlich 方程简化为 $C_s = K_d \times C_e$.

4.1 阴离子表面活性剂对土壤吸附二嗪磷的影响

实验在研究阴离子表面活性剂 SDBS 对土壤吸附二嗪磷的影响时所得的结论和曹罡 (2002) 在研究 SDBS 对非离子型化合物 2,4-D 在土壤中吸附的影响时的结论一致, 即当 SDBS 浓度大于其临界胶束浓度时, 非离子型化合物的吸附量随 SDBS 浓度的增加而减少. 对不同 SDBS 浓度下的 K_d 值与土壤各属性之间进行相关性分析, 分析结果如表 8 所示. 由表 8 可知, 在不同浓度 SDBS 的影响下, 依然只有有机质含量、黏粒含量与 K_d 值之间具有显著相关性. 但是, SDBS 对有机质含量、黏粒含量与 K_d 值之间的相关性产生了完全相反的作用, 随着 SDBS 浓度的增加, 有机质含量与 K_d 值之间的相关系数逐渐减小, 而黏粒含量与 K_d 值之间的相关系数逐渐增大.

Dubus 等 (2001) 认为, 由于阴离子型表面活性剂与土壤胶体表面一般带负电荷, 同性相斥作用使得阴离子型表面活性剂等阴离子物质通常很难通过吸附与土壤颗粒结合, 从而使土壤中的相当数量的该类物质保留在液相中. 保留在液相中阴离子型表面活性剂的增加一方面增加了液相对固相中疏水性有机物的溶解能力, 从而使二嗪磷等有机物的分配平衡发生改变. 另一方面使得表面张力降低

和分散作用加强,导致阴离子表面活性剂和溶解于其中的如二噁磷等污染物通常向下运输,这可能会

导致对地下水的污染.

表 8 SDBS影响下 K_d 值与土壤各属性之间的相关性

Table 8 Pearson correlation between the K_d and soil properties in the presence of SDBS

土壤特性	r				p			
	$K_d(0.1\text{CMC})$	$K_d(1\text{CMC})$	$K_d(2\text{CMC})$	$K_d(5\text{CMC})$	$K_d(0.1\text{CMC})$	$K_d(1\text{CMC})$	$K_d(2\text{CMC})$	$K_d(5\text{CMC})$
pH	-0.527	-0.458	-0.404	-0.449	0.145	0.215	0.281	0.225
有机物	0.912	0.91	0.905	0.892	0.001	0.001	0.001	0.001
CEC	0.24	0.263	0.35	0.296	0.534	0.495	0.355	0.439
黏粒含量	0.928	0.951	0.961	0.963	0	0	0	0
粉沙含量	-0.519	-0.555	-0.491	-0.532	0.152	0.121	0.180	0.140
沙粒含量	-0.43	-0.424	-0.492	-0.454	0.248	0.256	0.179	0.220

4.2 非离子表面活性剂对土壤吸附二噁磷的影响

表 9显示了不同浓度 Tween-80影响下的 K_d 值与土壤各属性之间的相关性系数.由表 9可知,在非离子表面活性剂 Tween-80的影响下,对土壤吸附二噁磷具有显著相关性的土壤特性依然只有有机物含量和黏粒含量.但是, Tween-80对有机物含量、黏粒含量与 K_d 值之间的相关系数的影响与 SDBS相反,即随着 Tween-80浓度的增加,有机物含量与 K_d 值之间的相关系数逐渐增大,而黏粒含量与 K_d 值之间的相关系数逐渐下降.这和 Tween-80较易被土壤颗粒吸附的性质是一致的,有机物含量越高,其吸附性越强.

由于 Tween-80等非离子型表面活性剂能够和其它有机物(如二噁磷)一同被吸附在土壤颗粒的表面,而吸附在土壤颗粒表面的非离子型表面活性剂单体、胶束或半胶束可以形成易于吸附疏水性有机物的非极性界面层,从而增加土壤对有机物的吸附能力.同时,随着表面活性剂浓度的增加,土壤中形成更加致密的胶束层,直到土壤对表面活性剂的吸附达到饱和.而此时继续增加表面活性剂的浓度已经很难继续增加土壤表面的胶束浓度,但却能不断提高液相中的胶束浓度,从而使液相的吸附竞争能力增强.

表 9 Tween-80影响下 K_d 值与土壤各属性之间的相关性

Table 9 Pearson correlation between the K_d and soil properties in the presence of Tween-80

土壤特性	r				p			
	$K_d(0.1\text{CMC})$	$K_d(1\text{CMC})$	$K_d(2\text{CMC})$	$K_d(5\text{CMC})$	$K_d(0.1\text{CMC})$	$K_d(1\text{CMC})$	$K_d(2\text{CMC})$	$K_d(5\text{CMC})$
pH	-0.388	-0.412	-0.413	-0.419	0.302	0.271	0.270	0.261
有机物	0.954	0.963	0.963	0.964	0	0	0	0
CEC	0.416	0.414	0.414	0.427	0.266	0.268	0.268	0.252
黏粒含量	0.871	0.866	0.865	0.856	0.002	0.003	0.003	0.003
粉沙含量	-0.385	-0.369	-0.367	-0.362	0.306	0.328	0.331	0.339
沙粒含量	-0.529	-0.543	-0.544	-0.540	0.143	0.131	0.130	0.133

4.3 阳离子表面活性剂对土壤吸附二噁磷的影响

对不同 CTAB浓度下的 K_d 值与土壤各属性之间进行相关性分析,分析结果见 10.由表 10可知,在不同浓度 CTAB的影响下,有机物含量、黏粒含量与 K_d 值之间的相关系数均有较大程度的降低,但显著性的差异与 CTAB浓度之间无明显规律.在不同浓度 CTAB的影响下,CEC值与 K_d 值之间存在显著的相关性,这与 CTAB能够与土壤中的可交换性阳离子之间存在强烈的交换性密不可分.

由于土壤的吸附能力,大部分阳离子表面活性剂吸附到粘土矿物质、腐殖质和其它负电荷上.在这一过程中,土壤的表面性质从亲水向疏水变化,这种变化使得土壤对有机物的吸附能力增强.而当阳离子表面活性剂的浓度超过土壤的阳离子交换量之后,逐渐增加的阳离子表面活性剂的浓度对液相吸附能力的提升超过其对土壤吸附能力的提升,反而使得土壤对有机物的吸附能力出现下降.

表 10 CTAB影响下 K_d 值与土壤各属性之间的相关性Table 10 Pearson correlation between the K_d and soil properties in the presence of CTAB

土壤特性	r				p			
	1% CEC	50% CEC	100% CEC	200% CEC	1% CEC	50% CEC	100% CEC	200% CEC
pH	-0.253	-0.054	-0.042	-0.063	0.511	0.890	0.915	0.871
有机物	0.856	0.715	0.787	0.807	0	0.030	0.012	0.009
CEC	0.621	0.416	0.567	0.570	0.044	0.046	0.041	0.039
黏粒含量	0.752	0.769	0.741	0.758	0.020	0.015	0.022	0.018
粉沙含量	-0.122	-0.300	-0.181	-0.182	0.754	0.433	0.641	0.639
沙粒含量	-0.716	-0.517	-0.631	-0.650	0.030	0.154	0.068	0.058

4.4 表面活性剂对二嗪磷在土壤中迁移的影响

K_d 值和 R_f 值可以分别作为平衡状态和非平衡状态下农药与土壤相互作用强度的度量, 欧洲环境毒理和化学协会 (Society of Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC-Europe) 在其评价体系中认可在 K_d 和 R_f 中任选一项作为农药土壤环境行为的评价指标 (Nicola *et al.*, 1992). SDBS 能够增加二嗪磷在土壤薄板上的移动性, 且 R_f 值随着 SDBS 浓度的增加而增加, 这种变化趋势和其对 K_d 值的影响效果一致, 即 SDBS 在增强二嗪磷在土壤薄板上迁移性的同时也降低了土壤对二嗪磷的吸附能力. 杨仁斌等 (2005) 采用土壤薄层层析法研究 SDBS 对恶唑菌酮移动性时发现, SDBS 对土壤中的憎水性有机物具有明显的增溶作用. 而在 Tween-80 和 CTAB 作用下, 二嗪磷在土壤中的迁移能力变弱, 随表面活性剂浓度的增加, 二嗪磷比移值 (R_f) 呈现先下降后上升的趋势, 这也与二者影响土壤吸附二嗪磷的实验结果相符. 而 Iglesias 等 (1996) 的研究结果也表明, CTAB 的存在能明显增加土壤对非离子型有机农药吸附量.

5 结论 (Conclusions)

1) 在不同类型的不同浓度的表面活性剂的影响下, 二嗪磷在 9 种供试土壤中的吸附和迁移都发生了明显的变化. 阴离子型表面活性剂 SDBS 的存在会降低二嗪磷在土壤中的吸附性, 增加其向液相转移的可能, 并且这种迁移性随着 SDBS 浓度的增加而加强. 而非离子型表面活性剂 Tween-80 的浓度小于 2CMC 或阳离子型表面活性剂 CTAB 浓度小于 100% CEC 时则都能增加二嗪磷在土壤中的吸附性, 阻滞二嗪磷向液相的转移, 而当 Tween-80 浓度大于 2CMC 或 CTAB 浓度大于 100% CEC 后, 则产生相反的效果.

2) 表面活性剂的存在并不能明显地影响其吸附性或迁移性与土壤各种属性之间的相关性, 有机物含量和黏粒含量始终都是影响土壤对二嗪磷吸附的主要因素.

责任作者简介: 刘红玉 (1965—), 女, 教授, 主要研究方向是环境生物技术.

参考文献 (References):

- Ahu-Zreig M, Rudra R P, Dickinson W T, *et al.* 1999. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 36: 249—263
- 鲍士旦. 2002. 土壤农化分析 (第 3 版) [M]. 北京: 中国农业出版社, 8—23
- Bao S D. 2002. *Soil and Agricultural Chemistry Analysis* (3rd Edition) [M]. Beijing: China Agriculture Press, 8—23 (in Chinese)
- 蔡道基. 1999. 农药环境毒理学研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 217—221
- Cai D J. 1999. *Research of Pesticide Environmental Ecotoxicology* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 217—221 (in Chinese)
- 曹罡, 莫汉宏, 安凤春. 2002. 阴离子表面活性剂对 2,4-D 在土壤中吸附的影响 [J]. *环境化学*, 21(4): 356—359
- Cao G, Mo H H, An F C. 2002. The effect of surfactant on adsorption of 2,4-D in soil [J]. *Environmental Chemical*, 21(4): 356—359 (in Chinese)
- Carhy J F, Zachana J M. 1989. Subsurface transport of contaminants: Role of mobile colloids and particles [J]. *Environ Sci Technol*, 23: 496—502
- 陈宝良, 朱利中, 陶澍. 2003. 非离子表面活性剂对菲在水/土壤界面间吸附行为的影响 [J]. *环境科学学报*, 23(1): 1—5
- Chen B L, Zhu L Z, Tao S. 2003. Effect of nonionic surfactant on sorption behavior of phenanthrene on interface between soil and water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23(1): 1—5 (in Chinese)
- Chiu C T. 1989. In reactions and movement of organic chemicals in soils [J]. *Soil Science Society of America Madison*, 30: 1798—1802
- 丁言斌, 宋卫华, 王连生, 等. 2000. 批量平衡法研究芳香族酮类化

- 合物在东北黑土中的吸附[J]. 环境化学, 19(4): 330—334
- Ding Y B, Song W H, Wang L S, *et al*. 2000 The sorption study of substituted aromatic ketone in soil by batch equilibrium method[J]. Environmental Chemistry, 19(4): 330—334 (in Chinese)
- Dubus I G, Barriuso E, Calvet R. 2001 Sorption of weak organic acids in soils: clofenacet, 2,4-D and salicylic acid[J]. Chemosphere, 45(6-7): 767—774
- Fernandes M C, Cox L, Hemond M C, *et al*. 2003 Adsorption-desorption of metaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components[J]. Pest Management Sci, 59: 545—552
- Hernandez-Soriano M C, Mngorance M D, Peña 2007 Interaction of pesticides with a surfactant modified soil interface: Effect of soil properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 306(1): 49—55
- 国家环保总局. 2004 HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社
- State Environmental Protection Administration. 2004 HJ/T 166-2004. The Technical Specification for Soil Environmental Monitoring[S]. Beijing: China Environmental Science Press
- Iglesias J E, Sánchez M J, Sánchez C M. 1996 Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants[J]. Chemosphere, 32(9): 1771—1782
- Jin X Y, Lu L C, Yu L B. 2007. The analysis of anion surfactant pollution status in Baiba river, Fuzhou city[J]. Energy Sources and Environment, 15—17
- Lee S Y, Kim S J, Chung S Y, *et al*. 2004. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays[J]. Chemosphere, 55: 781—785
- Mara S C, Soniá R C, Mara J *et al*. 2003 Evaluation of component characteristics of soil-surfactant-herbicide system that affect enhanced desorption of linuron and atrazine preadsorbed by soils[J]. Environ Sci Technol, 37(12): 2758—2766
- Morillo E, Undabeytia T, Maqueda C, *et al*. 2002 The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils[J]. Chemosphere, 47(7): 747—752
- Morica P, Barbato F, Giordano A, *et al*. 2000 Adsorption and desorption of imazosulfuron by soil[J]. J Agric Food Chem, 48: 6132—6137
- Nicola S. 1992 Binding mechanisms of pesticides to soil humic substance[J]. The Science of the Total Environment (123-124): 63—76
- Rodriguez-Cruz M S, Sánchez-Martín M J, Sánchez-Camazano M. 2005 A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils[J]. Chemosphere, 61(1): 56—64
- 司友斌, 周静, 王兴祥, 等. 2003 除草剂苄嘧磺隆在土壤中的吸附[J]. 环境科学, 24(3): 122—125
- Si Y B, Zhou J, Wang X X, *et al*. 2003 Adsorption of bensulfuron-methyl in soils[J]. Environmental Science, 24(3): 122—125 (in Chinese)
- USEPA. 1999 Preliminary Environmental Risk Assessment for Diazinon[R]. Washington DC: USEPA, 10
- 汪传刚, 龚道新, 施翔, 等. 2007 阴离子表面活性剂对土壤吸附噻吩磺隆的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 33(2): 221—224
- Wang C G, Gong D X, Shi X, *et al*. 2007 Effect of surfactant on adsorption of thifensulfuron in soils[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 33(2): 221—224 (in Chinese)
- 王陆军, 俱国鹏. 2003. 渭河宝鸡市区段阴离子表面活性剂污染研究[J]. 重庆环境科学, 25(12): 7—9
- Wang L J, Ju G P. 2003 The analysis of anion surfactant pollution status in Wei river Baoji city[J]. Chongqing Environment Science, 25(12): 7—9 (in Chinese)
- Wauchope R D, Yeh S, Linders J B H J *et al*. 2002. Pesticide soil sorption parameters: Theory, measurement, uses, limitations and reliability[J]. Pest Management Sci, 58(5): 419—445
- 徐霞, 朱利中. 2003 共存有机物对毒死蜱在沉积物上吸附的影响[J]. 中国环境科学, 23(4): 399—402
- Xu X, Zhu L Z. 2003 Effects of coexisted organic compounds on sorption of chlorpyrifos to sediments[J]. China Environmental Science, 23(4): 399—402 (in Chinese)
- 杨仁斌, 李彦文, 郭正元, 等. 2005. 恶唑菌酮在土壤中的移动性研究[J]. 农业环境科学学报, 24(4): 708—711
- Yang R B, Li Y W, Guo Z Y, *et al*. 2005 Studies on mobility of famoxadone in several soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 24(4): 708—711 (in Chinese)
- 占新华, 周立祥. 2001 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱变化特征[J]. 环境科学学报, 21(4): 470—475
- Zhan X H, Zhou L X. 2001 The spectroscopic changes characterizations of dissolved organic matter during composting sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 21(4): 470—475 (in Chinese)