

环丙氨嗪在我国 5 种代表性土壤中的吸附特征

唐玲丽^{1,2,3}, 王辉^{1,2}, 董元华^{1,2*}, 刘德辉³, 赵玲^{1,2}, 张劲强^{1,2}, 刘新程^{1,2}, 安琼^{1,2}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 南京土壤研究所-香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室, 南京 210008; 3. 南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095)

摘要:采用批平衡法, 研究了环丙氨嗪在江西鹰潭红壤、江苏南京黄棕壤、江苏常熟水稻土、河南封丘潮土和黑龙江海伦黑土 5 种土壤中的吸附特征。结果表明, 环丙氨嗪在 5 种供试土壤中的吸附过程趋于线性吸附, 且均能以 Freundlich 模型和 Langmuir 模型较好地进行线性拟合。其中, 环丙氨嗪的土壤吸附 $\lg K_f$ 值分别为: 潮土 1.650 5、黄棕壤 1.671 5、红壤 1.715 3、水稻土 2.457 9 和黑土 2.655 7, 表明环丙氨嗪在 5 种土壤中的吸附行为存在较大差异。 K_f 与土壤有机质含量呈正相关 ($r = 0.989$), 与土壤 pH 之间呈显著负相关 ($r = -0.938$)。其吸附自由能变化为 $-20.8 \sim -23.0$ kJ/mol, 表明环丙氨嗪在土壤中的吸附主要是物理吸附。

关键词: 环丙氨嗪; 土壤; 吸附

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3072-05

Adsorption of Cyromazine on Five Typical Soils in China

TANG Ling-li^{1,2,3}, WANG Hui^{1,2}, DONG Yuan-hua^{1,2}, LIU De-hui³, ZHAO Ling^{1,2}, ZHANG Jing-qiang^{1,2}, LIU Xing-cheng^{1,2}, AN Qiong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Joint Laboratory on Soil and Environment, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences-Hongkong Baptist University (ISSAS-HKBU), Nanjing 210008, China; 3. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Batch equilibrium experiments were used to reveal cyromazine adsorption on five kinds of soils, namely Alf-Perudic Ferrosols collected from Yingtan of Jiangxi, Udic Argosols collected from Nanjing and Gleyic Stagnic Anthrosols collected from Changshu of Jiangsu, Ustic Cambosols collected from Fengqiu of Henan, and Udic Isohumosols collected from Hailun of Heilongjiang. Results show that the experimental data are best described by the Freundlich and Langmuir model, while fitted successfully by the linear model. Different adsorption behaviors of Cyromazine are observed in the five tested soils, with the $\lg K_f$ values varying from 1.650 5 (cambosols), 1.671 5 (argosols) and 1.715 3 (ferrosols) to 2.457 9 (anthrosols) and 2.655 7 (isohumosols). Moreover, the K_f values are in a positive correlation to the OM of the soil ($r = 0.989$) but significantly negative correlated to soil pH ($r = -0.938$). The free energy of sorption ranged from -20.8 to -23.0 kJ/mol, indicated that the adsorption could be largely attributed to the physical adsorption.

Key words: cyromazine; soil; adsorption

目前, 各种药物广泛用于人体临床和畜禽养殖。然而, 这些药物通过多种途径进入水环境和土壤环境中^[1,2], 对环境造成的污染日益受到关注。多数研究集中于药物在环境中的残留状况、生态毒性^[3]等, 而对其在土壤中吸附特征等方面的研究则相对较少^[4]。环丙氨嗪 (cyromazine) 又名灭蝇胺、灭蛆灵, 是一种高效的昆虫生长抑制剂类杀虫剂。2002 年中国农业部将环丙氨嗪批准为三类新兽药, 其对双翅目及部分鞘翅目昆虫幼虫的发育有很强的抑制作用, 在农业上广泛用于控制植物叶面昆虫和动物厩舍内蝇蛆的生长发育。研究表明, 环丙氨嗪能够导致动物的乳房肿瘤, 其代谢产物三聚氰胺能够引起膀胱肿瘤, 环丙氨嗪与其他一些已被证实能够导致乳房肿瘤的化合物具有类似的化学结构^[5]。美国 EPA 和

PCR 在 1993 年将环丙氨嗪的危险性调整为“C”类化合物, 即具有潜在致癌性化合物^[6]。2005 年, 康奈尔大学在对环丙氨嗪做的评估报告中写道, 已有的研究表明, 环丙氨嗪在动物急性毒理实验中具有很高的剂量-效应关系, 在慢性、亚慢性毒理实验中, 环丙氨嗪能够造成实验动物体重下降, 肝肿大, 血液中血红蛋白、血细胞数减少, 对动物胎儿可造成骨骼发育迟缓、胎儿体重减轻、存活率下降, 并且考虑到环丙氨嗪的结构与其他已被证实具有致癌性的化合

收稿日期: 2008-11-18; 修订日期: 2009-02-27

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2006254); 中国科学院创新领域前沿项目 (ISSASIP0606); “十一五”国家科技支撑计划项目 (2006BAD07A13)

作者简介: 唐玲丽 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤生态环境, E-mail: hhwang@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: yhdong@issas.ac.cn

物具有类似的结构, 向纽约州州政府建议将环丙氨嗪列为“限制使用”的化合物^[7]. 动物口服的环丙氨嗪约 99% 以原药或代谢物形式通过粪尿排泄, 随后再经由畜禽粪便暴露在土壤和水环境中, 而环丙氨嗪在环境中具有一定的迁移性且在土壤及环境中相对比较稳定^[8], 近年来先后在大气、水体及土壤中均检出了不同浓度的环丙氨嗪^[9]. 土壤中的环丙氨嗪通过环境转归再次进入食物链, 对不同营养级生物和人体的健康造成潜在隐患^[10]. 因此, 研究环丙氨嗪在不同土壤中的吸附行为特征对了解其在土壤环境中的迁移转化和生物有效性具有重要意义. 本试验研究环丙氨嗪在我国 5 种典型土壤中的吸附特征, 初步揭示环丙氨嗪在土壤中吸附的主导机制, 期为评价环丙氨嗪的环境风险提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

环丙氨嗪标准品(cyromazine, 纯度 99. 0%) 购自

美国 Chem Service 公司; 乙腈为 HPLC 级试剂, 购自美国 Tedia 公司; 其他化学试剂均为分析纯; 试验用水为 Milli-Q 超纯水仪制备. 试验用器皿主要为聚丙烯塑料离心管, 其他玻璃仪器进行硅烷化处理: 以 6% 二氯二甲基硅烷的甲醇溶液润洗表面后于 60℃ 下烘干, 再以甲醇清洗烘干后使用. 5 种供试土壤分别为发育于黄河沉积物的潮土(采自河南封丘, 中国土壤系统分类为干润雏形土, Ustic Cambosols)、发育于下蜀黄土的黄棕壤(采自江苏南京, 中国土壤系统分类为湿润淋溶土, Udic Argosols)、发育自长江冲积物的水稻土(采自江苏常熟, 中国土壤系统分类为水耕人为土, Gleyic-Stagnic Anthrosols)、发育于松花江和嫩江及其支流冲积物的黑土(采自黑龙江海伦, 中国土壤系统分类为湿润均腐土, Udic Isohumosols) 和发育于第四纪红粘土的红壤(采自江西鹰潭, 中国土壤系统分类为富铝常湿富铁土, Alⁱ-Perudic Ferrosols)^[11]. 5 种土壤风干磨细后过 60 目筛备用. 供试土壤理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physic and chemical properties of the five tested soils

土壤类型	有机质(OM) /g·kg ⁻¹	pH (CaCl ₂) ¹⁾	阳离子交换量(CEC) /cmol ⁺ ·kg ⁻¹	质地 (体积分数)/ %			全铁 /g·kg ⁻¹	游离铁 /g·kg ⁻¹
				粘粒	粉粒	沙粒		
潮土	9.93	7.45	10.44	13.4	24.2	62.4	33.78	10.0
黄棕壤	5.36	7.38	17.89	22.1	41.6	36.3	50.59	23.26
水稻土	26.41	5.56	17.50	15.5	46.5	38.0	42.53	14.58
黑土	45.89	5.57	47.66	16.9	41	42.1	38.29	10.94
红壤	8.88	7.05	24.08	28.2	37.8	34.0	61.05	50.22

1) 按照水土比为 10:1, 以 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液测定土壤 pH

环丙氨嗪测定的高效液相色谱(HPLC) 仪器条件: Waters Alliance 高效液相色谱仪 2695 分离单元, 配置 2996 紫外检测器和 Millinium³² 色谱工作站. 色谱操作条件: Gemini C18 色谱柱(150 mm×4. 6 mm I. D., 5 μm), Gemini C18 保护柱(4. 0 mm×3. 0 mm I. D.); 流速 0. 8 mL/min; 柱温 35℃; UV 检测波长为 214 nm; 流动相 A 为乙腈, B 为 0. 5% 磷酸水溶液(pH = 2. 40), A: B= 8: 92. 该色谱条件下环丙氨嗪的保留时间为 2. 2 min.

1.2 试验方法

1.2.1 合适起始吸附浓度和水土比的确定

在实验室条件下, 通过预试验, 用 5mg/L 的环丙氨嗪溶液按照不同水土比进行配置, 在恒温 25℃ 下于 250 r/min 振荡 24 h 后, 5 000 r/min 下离心 10 min, 取上清液, 经 0. 45 μm 水系滤膜过滤后, HPLC 测定滤液中环丙氨嗪浓度. 研究发现环丙氨嗪在黑

土和水稻土中的吸附较强, 而在黄棕壤、红壤和潮土中的吸附较弱, 最终确定环丙氨嗪在黑土和水稻土中的起始吸附浓度梯度为 0、1、2、3、4、5 mg/L, 水土比为 25:1; 在黄棕壤、红壤和潮土中的起始吸附浓度梯度为 0、0. 2、0. 5、1、2、2. 5 mg/L, 水土比为 10:2.

1.2.2 吸附试验

吸附试验参照 OECD guideline 106 批平衡方法进行^[12]. 称取水稻土、黑土 1. 000 0 g(精确至 0. 999 5~1. 000 5 g) 于 50 mL 聚丙烯塑料离心管中, 按照水土比 25:1 加入 25 mL 不同浓度环丙氨嗪的 0. 01 mol/L CaCl₂ 溶液, 使土壤悬浊液中环丙氨嗪的起始浓度梯度为 0、1、2、3、4、5 mg/L. 称取黄棕壤、红壤和潮土 2. 000 0 g(精确至 1. 999 5~2. 000 5 g) 于 50 mL 聚丙烯塑料离心管中, 按照水土比 10:2 加入 10 mL 不同浓度环丙氨嗪的 0. 01 mol/L CaCl₂ 溶液, 使

土壤悬浊液中环丙氨嗪的起始浓度梯度为 0、0.2、0.5、1、2、2.5 mg/L。在恒温 25℃ 下于 250 r/min 振荡 24 h 后, 5 000 r/min 下离心 10 min, 取上清液, 经 0.45 μm 水系滤膜过滤后, 用 HPLC 测定滤液中环丙氨嗪浓度。以上处理均做 3 个重复, 其中未含环丙氨嗪的处理作为对照。同时, 以不含土壤的环丙氨嗪溶液作为控制样, 研究试验过程中环丙氨嗪的降解或器壁吸附损失, 此外, 整个振荡试验过程在避光条件下进行, 以避免环丙氨嗪遇光分解损失, 结果表明环丙氨嗪在试验过程中无明显损失。

用吸附前后溶液中环丙氨嗪浓度之差计算得到 5 种土壤对环丙氨嗪的吸附量, 同时利用不同等温吸附方程拟合。

2 结果与讨论

2.1 不同方程对吸附的描述

5 种土壤对环丙氨嗪的吸附等温线分别以下列等温吸附模型定量描述。

Freundlich 模型:

$$\lg c_s = \lg K_f + 1/n \lg c_e \tag{1}$$

Langmuir 模型:

$$1/q_e = 1/Q_m + 1/(K_L Q_m c_e) \tag{2}$$

线性模型:

$$\lg K_d = \lg (c_s/c_e) \tag{3}$$

方程(1)中, c_s (mg/kg) 为单位质量土壤吸持的

环丙氨嗪量, c_e (mg/L) 为平衡溶液环丙氨嗪浓度, K_f 和 $1/n$ 是与温度有关的常数; Freundlich 吸附系数 K_f 代表吸附容量, 但不代表最大吸附量, 其值越大, 则环丙氨嗪吸附速率越快。Freundlich 线性参数 $1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机制的差异。方程(2)中, 单位质量土壤吸附量 q_e 等同于方程(1)中的 c_s , Langmuir 吸附系数 K_L 是表征吸附表面强度的常数, 与吸附键合能有关, Q_m 则为环丙氨嗪单分子层吸附时的最大吸附量 (mg/kg)。方程(3)中, 线性吸附系数 K_d 为线性吸附模型 (Nerst 模型) 的吸附参数 (L/kg)。

对试验数据采用 Freundlich 方程、Langmuir 方程拟合结果见图 1。结果表明环丙氨嗪在 5 种土壤中的吸附均能很好地符合 Freundlich 方程和 Langmuir 方程, 拟合所得到的吸附曲线均呈直线, 表现出良好的相关性。通过 SPSS 软件拟合曲线计算可得相关等温吸附方程参数, 见表 2。5 种土壤对环丙氨嗪的吸附能力有所差异, 其 $\lg K_f$ 值在 1.6505 ~ 2.6557 之间。 K_f 值越大, 意味着环丙氨嗪在该土壤上的吸附能力越强, 流动性越弱。可见, 环丙氨嗪在 5 种供试土壤中的吸附能力强弱顺序为: 黑土 > 水稻土 > 红壤 > 黄棕壤 > 潮土。由 Langmuir 方程计算, 得到环丙氨嗪在 5 种土壤中的最大吸附量 (Q_m 值) 分别为潮土 71.9 mg/kg、黄棕壤 208.3 mg/kg、红壤 285.7 mg/kg、黑土 555.6 mg/kg 和水稻土 769.2 mg/kg。

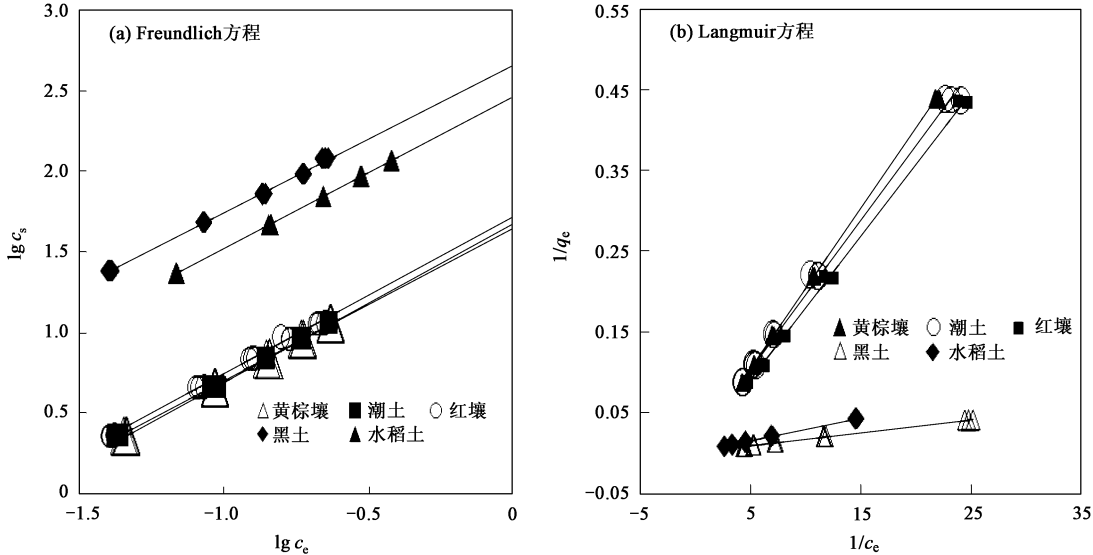


图 1 5 种土壤中环丙氨嗪的吸附拟合曲线

Fig. 1 Adsorption curves of cyromazine in the five tested soils

环丙氨嗪在黑土和水稻土中的吸附能力较强, 与其在潮土、黄棕壤和红壤上的吸附差异较大。由图

1(a) 中可见, 水稻土和黑土中环丙氨嗪的吸附强度明显高于潮土、黄棕壤和红壤, 其在黑土中的吸附最

表2 吸附模型参数($n = 3$)
Table 2 Parameters of the adsorption models fitted ($n = 3$)

土壤类型	Freundlich 模型				Langmuir 模型			线性模型	
	$\lg K_f$	$1/n$	r	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K_L	$Q_m / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	r	$\lg K_d$ (均值±标准误差)	r
潮土	1.6505	0.949	0.998	-20.8	0.760	71.9	0.996	1.69±0.02	0.998
黄棕壤	1.6715	0.983	0.999	-22.5	0.241	208.3	0.999	1.68±0.01	0.999
红壤	1.7153	0.974	0.997	-21.5	0.198	285.7	0.998	1.74±0.02	0.992
水稻土	2.4579	0.938	0.999	-23.0	0.448	769.2	0.999	2.50±0.02	0.997
黑土	2.6557	0.916	0.997	-22.8	1.12	555.5	0.998	2.73±0.03	0.992

表3 K_f 与土壤性质间的相关性

Table 3 Correlation of cyromazine between K_f and soil properties

项目	方程	相关系数 r ($n = 3$)
有机质	$y = 10.8x - 32.8$	0.989
pH	$y = -181.8x + 1377$	-0.938
CEC	$y = 10.2x - 63.1$	0.768
粘粒	$y = -12.5x + 417$	-0.400
粉粒	$y = 11.0x - 245$	0.500
沙粒	$y = -2.6x + 287$	-0.158
全铁	$y = -7.2x + 504$	-0.419
游离铁	$y = -5.3x + 293$	-0.479

强. 由表3中结果可见, 环丙氨嗪在5种土壤中 K_f 值与 K_d 值差异较小, 且相关系数均达到0.99以上, 说明其在5种供试土壤趋于线性吸附.

2.2 环丙氨嗪在土壤中的吸附自由能

吸附自由能变化是反映土壤吸附特征的重要参数. 根据吸附自由能变化的大小, 可推断土壤对污染物吸附的机制. 吸附自由能变化 $-\Delta G < 40 \text{ kJ/mol}$ 时, 为物理吸附; 反之, 则为化学吸附. 物理吸附的吸附平衡速率较快, 吸附是可逆过程; 而化学吸附的吸附平衡速率较慢, 吸附是不可逆过程.

土壤对环丙氨嗪的吸附反应自由能(ΔG)与吸附常数 K_{OM} 的关系式为: $\Delta G = -RT \ln K_{OM}$, 式中, $K_{OM} = K_f / OM \times 1000$; OM为土壤有机质含量, 5种土壤的有机质含量见表1. 根据上式求得环丙氨嗪在5种土壤中的吸附自由能, 结果见表2, 可见, $-\Delta G$ 均小于 40 kJ/mol , 说明其在土壤中的吸附属于物理吸附^[10].

2.3 土壤理化性质与吸附系数 K_f 之间的关系

污染物在土壤中的吸附行为是土壤微域环境中诸多因素共同影响的结果. 土壤对农药等有机污染物的吸附能力大小, 主要与土壤的理化性质和污染物本身的分子结构等理化性质有关^[13~15]. 由于 K_f 值的变化幅度较大, 说明环丙氨嗪在5种供试土壤中的吸附能力差异较大. 这可能主要与土壤理化性

质差异有关. 表3中列出了环丙氨嗪的吸附常数 K_f 与土壤理化性质间的相关性.

由表3可见, K_f 与土壤有机质含量、土壤pH和土壤阳离子交换量(CEC)之间的相关性较好, 而与土壤其它性质的相关性较差. 其中, K_f 与土壤有机质含量呈显著正相关($r = 0.989$), 与土壤pH之间呈显著负相关($r = -0.938$), 与土壤阳离子交换量(CEC)也呈正相关, 但相关性不显著($r = 0.768$). 由此可见, 环丙氨嗪在5种供试土壤中的吸附主要受到土壤有机质含量、土壤pH和土壤阳离子交换量(CEC)的影响.

3 结论

(1) 对5种供试土壤中环丙氨嗪的吸附特征研究表明, Freundlich模型和Langmuir模型均能较好地拟合吸附数据, 拟合曲线均表现为良好的线性关系. 环丙氨嗪在5种供试土壤中的吸附行为存在较大的差异, 其Freundlich模型吸附系数 $\lg K_f$ 值分别为潮土1.6505, 黄棕壤1.6715, 红壤1.7153, 水稻土2.4579和黑土2.6557, 且环丙氨嗪在5种供试土壤中的吸附强弱顺序为黑土>水稻土>红壤>黄棕壤>潮土.

(2) 环丙氨嗪在5种供试土壤中的吸附自由能变化 $-\Delta G$ 为20.8~23.0 kJ/mol, 均小于 40 kJ/mol , 表明其在这5种土壤中的吸附以物理吸附为主.

(3) 土壤理化性质对环丙氨嗪的土壤吸附影响主要表现为 K_f 与土壤有机质含量呈显著正相关($r = 0.989$), 与土壤pH之间呈显著负相关($r = -0.938$), 与土壤阳离子交换量(CEC)也呈正相关, 但相关性不显著($r = 0.768$), 而与土壤其他理化性质间相关性不明显. 由此可判断环丙氨嗪在5种供试土壤中的吸附主要受到土壤有机质含量、土壤pH和土壤阳离子交换量(CEC)的影响.

参考文献:

[1] Halling-Sørensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a

- review [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(2): 357-393.
- [2] Diaz-Cruz M S, Lopezde A M J, Barcelo D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge [J]. *Trends Anal Chem*, 2003, **22**(6): 340-351.
- [3] Soren T B, Beck I C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass [J]. *Chemosphere*, 2005, **59**: 457-465.
- [4] K mmerer K. Significance of antibiotics in the environment [J]. *Antimicrob Chemother*, 2003, **52**(1): 5-7.
- [5] <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/cadusafos-cyromazine/cyromazine/cyromazine-prop-to-mush.html> [EB/OL].
- [6] <http://www.epa.gov/fedrgst/EPA/PEST/1993/> [EB/OL].
- [7] <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/cadusafos-cyromazine/cyromazine/cyromazine-let-405.html> [EB/OL].
- [8] 王辉, 董元华, 安琼. 环丙氨嗪的生物毒性与环境行为研究进展[J]. *农业工程学报*, 2008, **24**(1): 246-249.
- [9] Sergio A, Guillermo Q, Salvador G, *et al.* Determination of cyromazine in pesticide commercial fomulations by vibrational spectrometric procedures[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **524**(1-2): 257-264.
- [10] 张劲强, 董元华, 安琼, 等. 兽药抗生素在土壤环境中的行为[J]. *土壤*, 2005, **37**(4): 353-361.
- [11] Cooperative Research Group on Chinese Soil Taxonomy. *Chinese Soil Taxonomy*[M]. Beijing and New York: Science Press, 2001.
- [12] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [M]. Revised Draft Document, Paris: OECD, 2000. 1-45.
- [13] About-Kassim T A T, Simoneit B R T. The handbook of environmental chemistry vol. 5 part E, pollutant-solid phase interactions: mechanism, chemistry and modeling [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 107-167.
- [14] Pfaffl M W, Reck B, Dreher R, *et al.* Production of clenbuterol, diethylstilbestrol and trenbolone mass standards in lyophilized bovine urine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **483**: 401-4125.
- [15] 李克斌, 刘维屏, 周瑛, 等. 灭草松在土壤中吸附的支配因素[J]. *环境科学*, 2003, **24**(1): 126-130.