

农药在土壤中的吸附

王进海 张连仲 戴广茂

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

对农药涕灭威、林丹和氟乐灵在三种不同类型土壤,即红泥沟土、沙河土和百花山土中的吸附行为进行了研究。分别用平衡法和柱法测得了它们的吸附常数,给出了吸附等温线,并对测得结果进行了讨论。

农药在土壤中的吸附行为,一般可用Freundlich经验公式来描述:

$$C_s = K_d C_{e,q}^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

式中, C_s 为平衡时吸附在土壤粒子上的农药浓度 ($\mu\text{g/g}$), $C_{e,q}$ 为平衡时土壤溶液中的农药浓度 ($\mu\text{g/ml}$), K_d 为吸附常数, n 为经验参数。Karickhoff确认^[1], 当平衡溶液浓度低于 10^{-6}M 或低于农药水溶解度的一半时, $\frac{1}{n} = 1$, 此时:

$$C_s = K_d C_{e,q} \quad (2)$$

早先认为, 吸附主要与土壤中的粘土含量有关^[2], 但进一步研究表明, 对于中性有机物, 吸附的主要影响因素是土壤中的有机物含量^[3-4]。因此, 中性有机物在水-土系统中的吸附性质, 可用土壤有机碳吸附常数 K_{oc} 来表征:

$$K_{oc} = \frac{\mu\text{g农药/g有机碳}}{\mu\text{g农药/g (或ml) 水}} \quad (3)$$

因此,

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% \text{有机碳}} \quad (4)$$

相对于 K_d 来说, K_{oc} 比较稳定, 而且基本上不随土壤性质变化, 因而可以用来表征农药本身疏水性质的物理化学参数。

研究农药吸附的经典方法是平衡法, 该法简单易行, 但精度不高^[5]。另一个方法是柱法^[6-8], 或称流动法。柱法最主要的影响因素是农药溶液的加入速度, 只有在速度很慢的情况下, 吸附数据才能趋近于一个稳定值^[9]。

本文报导三种水溶性不同的农药, 氟乐灵、林丹和涕灭威, 在三种不同类型土壤中进行吸附的研究结果; 描述了平衡法和柱法测定过程, Freundlich 等温方程的建立, K_d 及 K_{oc} 的计算。

实 验 部 分

1. 土壤

使用三种北京地区表层 (0—18cm) 土壤。土样在空气中晾干后, 磨碎、过 1mm 筛、除去杂物, 并按文献^[10]测定其基本性质, 结果见表 1。

2. 试剂

涕灭威: 纯度 $\geq 99\%$ (天津市农药工业研究所提供)。配制成 0.45, 9.0, 22.5, 45.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的水溶液备用。

林丹: 纯度 $\geq 99\%$ (大沽化工厂生产)。配制成 0.02632, 0.1053, 0.2632, 1.316, 2.632 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的水溶液备用。

氟乐灵: 纯度 $\geq 95\%$ (上海有机所提供)。配制成 0.00287, 0.01148, 0.0287, 0.1435, 0.287 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的水溶液备用。

氯仿、甲醇、石油醚均为分析纯, 并经重蒸馏备用。

3. 仪器设备

802 恒温调速摇瓶机 (山西浮山县机械厂)。

LXJ-64-01 型离心机 (北京医疗仪器修理厂)。

吸附玻璃管, 用于林丹和氟乐灵的内径为 1cm, 长度为 8cm; 用于涕灭威的内径为 3cm, 长度为 9cm。

SP-501 气相色谱仪 (山东鲁南化工仪器厂), 配有氚源电子捕获检测器。

LC-3A 高压液相色谱仪 (日本岛津公司), 配有紫外光度检测器。

4. 实验方法

4.1 平衡法吸附实验

在 150ml 锥形瓶中加入 100ml 已知浓度的农药溶液, 再按表 2 所示的溶液-土比例 (该比例是根据农药在土壤中的吸附量落在 20%—80% 范围内选择的, 所有比例都进行了试验) 加入一定量的土壤样品, 加塞密封。然后在 25℃ 时, 在摇瓶机内振摇 24h。将混合液转移到离心管中, 在离心机上离心 10min (转速为 4000 转/min)。取出 10ml 上清液进行萃取。氟乐灵和林丹上清液用 3 × 15ml 石油醚萃取 3 次, 萃取液经无水 Na_2SO_4 柱干燥、浓缩、定容, 用气相色谱仪测定。涕灭威用 3 × 15ml 氯仿萃取, 萃取液经无水 Na_2SO_4 柱干燥, 旋转挥发除去氯仿, 剩余物转移到无水甲醇中, 于浓缩定容后, 用高压液相色谱测定, 每个实验至少重复一次。

4.2 柱法吸附实验

称取一定量的土壤于吸附管中, 用已知浓度的农药溶液淋洗, 以吸附管下端连接的聚四氟乙烯管和螺旋夹将淋洗速度控制在 20ml/d 左右。每天测定一次淋出液的浓度, 当

表 1 土壤的基本性质

Table 1 Soil characteristics

土 样		百花山土	沙河土	红泥土
pH		6.92	8.30	7.94
有机碳含量 (%)		9.35	1.62	1.24
机械组成	砂粒 (%)	34.9	33.9	48.4
	粉粒 (%)	55.6	46.5	42.2
	粘粒 (%)	9.5	19.6	9.4

淋洗液的浓度与所加入农药溶液浓度相等时,认为吸附达到平衡。然后用 100ml 丙酮把被吸附的农药淋洗下来,并将丙酮淋洗液浓缩至干。在林丹和氟乐灵试验中用石油醚萃取剩余物,经无水 Na_2SO_4 柱干燥,用气相色谱进行测定;对于涕灭威,用氯仿萃取剩余物,经无水 Na_2SO_4 柱干燥,浓缩后转移到无水甲醇中,用高压液相色谱测定。

5. 数据处理

将所得吸附相与溶液相的浓度数据,用 IBM PC/XT 微机进行回归分析,得到三种农药在三种土壤中的吸附等温方程,再由方程中的 K_d 值和土壤有机碳含量求得 K_{oc} 值。

结果与讨论

1. 平衡吸附法

结果表明,林丹、氟乐灵和涕灭威在水-土两相间的分配可在 24h 之内达到平衡。水相中的浓度可直接测得,土壤吸附相中的浓度由添加总量与水相中该农药总量之差,除以土壤量而求得。空白试验表明:农药在玻璃器壁上的微量吸附不会导致计算的吸附相浓度偏高。

将 Freundlich 方程 $C_s = K_d C_w^{1/n}$ 两边取对数,得到: $\lg C_s = \lg K_d + \frac{1}{n} \lg C_w$, $\lg C_s$ 与 $\lg C_w$ 呈线性关系。将水相的浓度和对应的土壤吸附相的浓度数据绘在双对数坐标纸上,得到三种农药在三种土壤上的吸附等温线(如图 1,为林丹的平衡吸附等温线;其他两农药的从略)。直线的截距即为 $\lg K_d$,斜率为 $\frac{1}{n}$ 。若需计算较准确的 K_d 及 $\frac{1}{n}$ 值,则要用回归分析方法^[11],求出 Freundlich 方程的各项系数来。本文作者用对数转换后进行线性回归分析的 BASIC 程序,在 IBM PC/XT 微机上运行,求出 Freundlich 吸附等温方程的吸附常数 K_d 及 $\frac{1}{n}$ 的统计值。结果列于表 3。可以看出, $\lg C_s$ 与 $\lg C_w$ 的相关系数 R 均在 0.997 以

表 2 实验中所用的溶液-土比例

Table 2 Solution to soil ratio used in the study

溶液 (ml/g) 土壤	农药	林丹	涕灭威	氟乐灵
百花山土		25:1	5:1	100:1
沙河土		5:1	2:1	25:1
红泥土		5:1	2:1	25:1

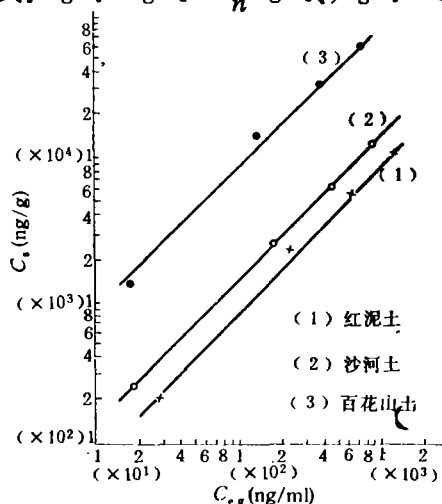


图 1 林丹的平衡吸附等温线(25℃)
Fig.1 Adsorption isotherms of lindane by batch equilibrium method

上。表中数据 $\frac{1}{n} \leq 1$ ，说明两相平衡浓度在实验范围内，有的呈线性关系，有的不呈线性关系。不呈线性关系的原因可能是，当溶液相中的浓度不断增加时，土壤粒子上的吸附中心逐渐趋于饱和，因而吸附相中浓度不随溶液浓度成正比例增加。

表 3 农药平衡法吸附的吸附参数

Table 3 Adsorption parameters of pesticides by batch equilibrium method

农 药	土 壤	K_d	K_{oc}	$\frac{1}{n}$	R
林 丹	红泥土	9.10	734	1.00	0.998
	沙河土	14.9	919	1.00	0.999
	百花山土	99.5	1064	0.98	0.998
氟 乐 灵	红泥土	44.4	3531	1.00	0.999
	沙河土	59.3	3660	0.98	0.999
	百花山土	374	4000	0.97	0.999
涕 灭 威	红泥土	1.07	86.3	0.92	0.997
	沙河土	1.42	87.7	0.98	0.998
	百花山土	8.50	90.9	0.79	0.999

由表 3 所列的 K_d 值和土壤中的有机碳含量，很容易计算出林丹、氟乐灵和涕灭威的 K_{oc} 值，分别为：906，3747 和 88.3。

2. 柱吸附

2.1 平衡时间的确定

实验是在两根柱上同时进行的。柱吸附平衡时间的确定是，每隔一定时间收集一定体积的流出液并测定其浓度，当流出液的浓度与所加农药浓度相等时，吸附即达到平衡。表 4 是三种农药在不同土壤上的吸附平衡时间。由表 4 看出，不同农药，在同一土壤中达到吸附平衡的时间不同，以氟乐灵为最长，林丹次之，涕灭威最短，这是因为三种农药对水的亲合性大小依此是涕灭威、林丹和氟乐灵的缘故。表 4 还指出，同一农药、在不同土壤上达到吸附平衡的时间也不同，即在百花山土上所需时间最长，沙河土上次之，红泥土上最短，这是因为三种土壤中有机碳含量不同，从而它们与农药相互作用的大小也不相同。

2.2 流速的影响

图 2 是在不同淋洗速度下，林丹在红泥土上的柱吸附等温线。由图可见，流速为 20ml/d 的吸附值比流速为 40ml/d 和 80ml/d 的高。只有在流速很慢时，农药在水相—土相间的分配才比较充分，土壤粒子的吸附中心利用率比较高，因此吸附值就比较高。

表 4 农药的柱吸附平衡时间

Table 4 Equilibrium time of pesticides in the column adsorption

农药	土 壤	吸附平衡时间(d)		
		红泥土	沙河土	百花山土
氟乐灵		19	20	40
林 丹		9	10	25
涕灭威		3	4	6

图 3 是林丹的柱吸附等温线 (氟乐灵和涕灭威的从略), $\lg C_s$ 与 $\lg C_{e,0}$ 也呈线性关系。与处理平衡吸附数据时一样, 可求得氟乐灵、林丹和涕灭威的柱吸附参数 (见表 5), 进一步可得到 Freundlich 等温式, 柱吸附实验的 $\lg C_s$ 与 $\lg C_{e,0}$ 的回归系数 R 也在 0.998 以上。

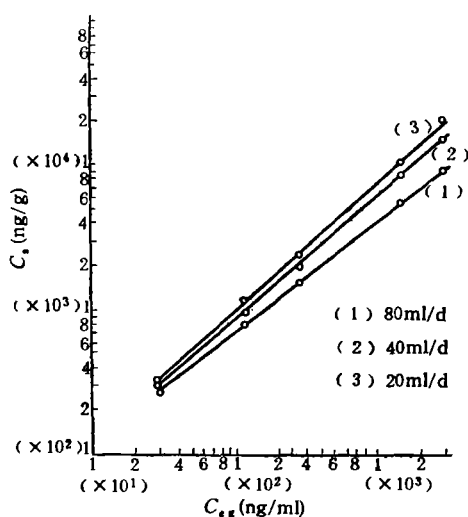


图 2 不同淋洗速度下林丹在红泥土上的柱吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of lindane under different elution rate by column method

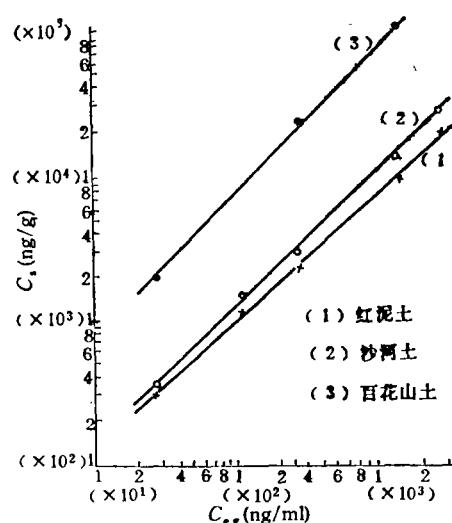


图 3 林丹的柱吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of lindane by column method

表 5 农药柱吸附的吸附参数 (农药溶液流速: 20ml/d)

Table 5 Adsorption parameters of pesticides by column method (rate: 20ml/d)

农 药	土 壤	K_d	K_{oc}	$\frac{1}{n}$	R
林 丹	红泥土	8.75	706	0.89	0.998
	沙河土	11.98	740	0.94	0.999
	百花山土	92.0	984	1.00	0.999
氟乐灵	红泥土	38.8	3129	0.97	0.998
	沙河土	47.3	2922	0.95	0.998
	百花山土	299	3200	1.00	0.998
涕灭威	红泥土	0.52	41.9	0.77	0.999
	沙河土	0.62	38.3	0.72	0.998
	百花山土	2.24	24.0	0.75	0.999

从 K_d 值和土壤有机碳含量, 求得林丹的 K_{oc} 为 810, 氟乐灵的为 3084, 涕灭威的为 34.7。

3. 土壤中有机碳含量对吸附的影响

林丹、氟乐灵和涕灭威在三种不同有机碳含量的土壤中, 柱法和平衡法的吸附常数 K_d 列于表 6。可见 K_d 值随着土壤有机碳含量增高而增大, 说明农药与腐殖质的相互

作用是吸附现象的根本原因。

4. 农药在水中的溶解度与吸附的关系

由表 6 可见, 不同农药在同一土壤中的吸附程度不一样, 氟乐灵的吸附最强, 林丹次之, 涕灭威最弱。这是因为它们的非极性特性增强, 即水溶解度降低, 疏水性增强, 因而与有机碳的相互作用也增强。正如 Hassett^[12] 指出的那样, 土壤有机碳吸附系数对数值与水溶解度的对数值成负线性相关关系。表 7 为三种农药的水溶解度和两种方法测得的有机碳吸附常数及相应的对数值。将表中对应的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg S$ 绘于图 4, $\lg S$ 与 $\lg K_{oc}$ 呈明显的负相关关系。因此同化合物的水溶解度 S 一样, 有机碳吸附常数 K_{oc} 也可以作为表征化合物物理性质的一个参数。

表 6 农药在不同有机碳含量下的吸附常数

Table 6 Adsorption constants of pesticides under different organic carbon contents

吸附方法		有机碳 %		
		1.24	1.62	9.35
平衡法	林 丹	9.10	14.9	99.5
	氟乐灵	44.4	59.3	374
	涕灭威	1.07	1.42	8.50
柱 法	林 丹	8.75	11.98	92.0
	氟乐灵	38.8	47.3	299
	涕灭威	0.52	0.62	2.24

表 7 农药的 K_{oc} 值与溶解度 S 值

Table 7 K_{oc} and S values of the pesticides

农 药	氟乐灵	林 丹	涕 灭 威
$S(\mu\text{g/ml})$	1	10	6000
$\lg S$	0	1	3.78
柱法 K_{oc}	3084	810	34.7
平衡法 K_{oc}	3747	906	88.3
柱法 $\lg K_{oc}$	3.49	2.91	1.54
平衡法 $\lg K_{oc}$	3.57	2.96	1.95

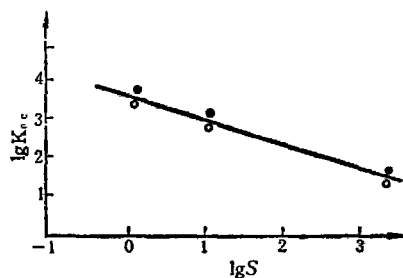


图 4 吸附常数与溶解度的关系

Fig. 4 Relationship between adsorption constants and water solubilities

5. 柱吸附与平衡吸附的比较

本实验条件下, 柱吸附与平衡吸附的结果相近。平衡吸附方法简单, 所需步骤少, 时间短, 是实验室中最常用的测定吸附的方法; 柱吸附比较复杂, 所需步骤较多, 尤其是平衡时间长。例如, 氟乐灵在百花山土的吸附时间长达 40d。就吸附常数 K_{oc} 来说, 柱吸附测得值比平衡吸附测得值稍小, 如氟乐灵的柱法 K_{oc} 为 3084, 而平衡法其 K_{oc} 为 3747。其原因可能有二, 其一, 平衡法吸附是在振荡下进行的, 农药分子与土壤颗粒吸附中心接触的机会比在土壤柱法吸附中接触的机会多; 其二, 在平衡法吸附过程中, 农药的降解, 尤其是水解会导致吸附常数值偏高。

小 结

本文通过林丹, 氟乐灵和涕灭威的吸附研究, 介绍了测定吸附等温线和计算土壤有机碳吸附常数的平衡法和柱法。在同一土壤中, 三种农药的吸附强弱顺序是, 氟乐灵>林丹>涕灭威; 而不同土壤对同一农药的吸附强弱顺序是百花山土>沙河土>红泥土。吸附作用与土壤中有机碳含量呈正相关关系, 而与农药分子的亲水性呈负相关关系。

参 考 文 献

- [1] Karickhoff S W et al., 1975. *Water Res.*, 13:241—248
- [2] Bailey G W White J L, 1964. *J. Agri. Food Chem.*, 12:324—332
- [3] Lindstrom F T et al., 1971. *Soil Sci.*, 12:291
- [4] Hamaker J W, 1972. in *Organic Chemicals in the Environment*. Goring C A I, Hamaker J W (eds.), Vol.1, pp49—143, Inc., New York, NY
- [5] Hoffman R W et al., 1960. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 20:15—29
- [6] Green R E, 1971. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.*, 35:353—355
- [7] O'Connor G A et al., 1980. *Soil Sci.*, 30:157—162
- [8] Schwerzenbach P R et al., 1981. *Environ. Sci and Technol.*, 15:1360—1367
- [9] Green R E, Davidson J W, Bigger J W, 1980. in *Agrochemicals in Soils*, Banin A, Kafkafi U. (eds.), Pergamon Press, New York, pp73—82
- [10] 中国土壤学会土壤农化分析专业委员会, 1974. 土壤常规分析方法. 科学出版社, 北京, p124
- [11] 上海师范大学数学系概率统计教研组, 1978. 回归分析及其试验设计. 上海教育出版社, 上海
- [12] Hassett J J et al., 1980. EPA-600/3-80-0-41

1988年8月19日收到。

ADSORPTION OF SOME PESTICIDES IN SOILS

Wang Jinhai Zhang Lianzhong Dai Guangmao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

A study on the adsorption of aldicarb, lindane and trifluralin on three different soils with different contents of organic matter was performed. Adsorption isotherms were obtained using batch equilibrium method and column method, and adsorption coefficients were calculated. A comparison between the two methods was given.