

土壤胶体对砂质土柱中草萘胺迁移的影响

马爱军^{1,2}, 何任红¹, 周立祥²

(1.江苏农林职业技术学院, 江苏 句容 212400; 2.南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘要:采用室内砂柱模拟试验方法研究了红壤和黑土两种土壤胶体对草萘胺在砂质土柱中迁移的影响。结果表明,整个淋滤过程中红壤和黑土胶体的回收率比较高,分别达到 66.76%和 74.75%;胶体促进了草萘胺在砂质土柱中的迁移,与对照相比(无胶体),加入红壤和黑土胶体后草萘胺的回收率分别提高了 9.82%和 10.63%。但是吸附在胶体上迁移的草萘胺数量比较少,只占到迁移总量的 1.15%(红壤)和 1.68%(黑土),物理非平衡机制可能在迁移过程中起支配作用。

关键词:草萘胺;土壤胶体;迁移

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)08-1701-04

Effects of Soil Colloids on the Transport of Napropamide Through Saturated Sandy Soils

MA Ai-jun^{1,2}, HE Ren-hong¹, ZHOU Li-xiang²

(1.Jiangsu Polytechnic College of Agriculture and Forestry, Jurong 212400, China; 2.College of Resources and Environmental Science, Nan-jing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Mobile colloids may play an important role in adsorbing and enhancing the transport of a variety of contaminants in soil and ground water. The mobility of soil colloids and their influences on napropamide transport in aquifers was evaluated in disturbed sandy columns. Leaching experiments were conducted under saturated flow conditions and miscible displacement experiments were carried out with napropamide alone and with mixtures of napropamide and soil colloids. Water dispersible colloids were fractionated from two main types of soils from China, Plinthic Alliti-Udic Ferrosols(P) and Molli-Gelic Cambosols(M) with a concentration of 300 mg·L⁻¹. Soil colloid suspensions were spiked with 5 mg·L⁻¹ napropamide and after 24 h equilibration they were applied to sand columns at a rate of ~2.0 cm·h⁻¹. Effluent sample were collected in a fraction collector and analyzed for colloid, soluble and sorbed napropamide over 8~9 pore volumns of leaching. Colloid-free solutions with napropamide concentration similar to those of the soil colloids were used as controls. The results show that soil colloids were highly mobile and their recovery in the effluent was 66.76%(P) and 77.45%(M), indicating that colloids remained stable throughout the leaching experiment. Moreover, soil colloids enhanced napropamide transport significantly; the presence of colloid P and colloid M enhanced the transport of napropamide by 66.76% and 74.75%, respectively. However, the actual amount of napropamide transported bound to either colloid type was minimal (less than 1.70% of leaching amount was recovered), indicating that the transport processes were mainly dominated by physical exclusion.

Keywords: napropamide; soil colloid; transport

胶体具有巨大的比表面积和较高的吸附容量,是环境中污染物的重要吸附剂。由于分散在水中的胶体性质稳定,在适宜的条件可进行长距离运移^[1-2],因而吸附在胶体上的污染物很容易从土壤表层随地表径流迁移进入地表水,或者沿着大孔隙或裂缝向下运移进入地下水。

近年来由于农用化学品的大量使用,土壤胶体在农药等污染物环境归趋和生物有效性方面所起的重要作用,受到国内外学者的高度重视^[3-4]。但是以往研究者多数是把胶体中的单一组分如有机胶体(胡敏酸)或纯粘土矿物作为研究对象^[5-7],而实际上在自然的土壤基质中,有机质与无机矿物组分常常以不同的方式结合成复杂的有机-无机复合体,在某种程度上它们是以整体的微系统形式作为污染物的吸附剂和运载体。

值得注意的是,在农田土壤中那些残留时间较长的除草剂在胶体的影响下可能对环境的潜在影响更

收稿日期:2008-12-23

基金项目:国家自然科学基金(40571073);江苏省高校“青蓝工程”资助项目

作者简介:马爱军(1969—),女,副教授,博士,主要研究方向为环境污染化学。

通讯联系人:周立祥 E-mail:lxzhou@njau.edu.cn

大。草萘胺又名大惠利,属酰胺类除草剂,适用于芽前土壤处理,在土壤中半衰期长达 12 周。为此本文选取我国南方和北方农业区的两种典型土壤(红壤和黑土)为研究对象,采用室内模拟试验方法研究了复合胶体对砂质土壤中草萘胺迁移的影响,探究胶体影响污染物环境行为的机理,为预测胶体影响下污染物对土壤及水环境的潜在影响提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤胶体的制备

红壤(网纹富铝湿润富铁土 Plinthic Alliti-Udic Ferrosols)采自江西鹰潭红壤试验站,黑土(暗沃寒冻锥形土 Molli-Gelic Cambosols)采自吉林农业大学实验场,取样深度为 0~20 cm,所有样品风干磨细后备用。土壤胶体($<2\ \mu\text{m}$)的提取采用超声分散、沉降分离的方法^[8-9]。将提取到的胶体分成两部分,一部分加入 NaN_3 溶液(悬液中 NaN_3 浓度为 0.002%)于 4℃ 冰箱中保存,另一部分经冷冻干燥后供理化性质分析用。供试土壤胶体的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤胶体($<2\ \mu\text{m}$)的基本性质
Table 1 The properties of the tested soil colloids

基本性质	红壤胶体	黑土胶体
pH	5.47	6.85
OC(%)	0.65	2.53
CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	26.84	64.32
电泳淌度/ $\mu\text{mcm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	-0.041	-0.023 4
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	344.5	549.9
非晶形 Fe 氧化物/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2 851	2 416
游离态 Fe 氧化物/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3 481	1 198
非晶形 Al 氧化物/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 184	4 160
游离态 Al 氧化物/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 743	2 067

1.2 砂柱淋溶试验

砂柱试验中供试砂取自长江下游南京段支流河床,粒径小于 0.26 mm(过 60 目筛)。砂柱采用内径为 4 cm,长度为 25 cm 的玻璃管制成。装砂前,柱子底部先铺一层玻璃纤维网,再铺一层玻璃珠,将 220 g 砂子分多次逐层填入柱中,每层装入后用工具压实。各砂柱的高度保持一致,装填密度约为 $1.49\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,装填完毕后在表层均匀铺一层玻璃珠。土柱两端铺垫玻璃纤维和玻璃珠的作用是:均匀分配水量到土层表面,保证砂柱及时排水;防止淋溶过程中大粒的流出。各砂柱装填的高度保持一致,砂柱装好后用去离子水饱和砂柱(从玻璃管底部吸水),以除去孔隙内空气,再用 1L 含有 0.002% NaN_3 (抑制微生物活动)的去离

子水从上向下淋洗,以去除介质孔隙中的碎屑物质,直到淋滤中检测不到胶体为止,将砂柱用去离子水饱和和过夜。

为了解胶体在介质中的扩散情况,采用 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 作为示踪剂从上向下淋洗砂柱,与胶体的迁移进行比较,其余土柱根据淋洗液的不同设计成 3 个处理:只含有 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草萘胺溶液的为对照,同时含有 $300\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 红壤胶体或黑土胶体和 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草萘胺的混和液分别为“红壤胶体+NAP”和“黑土胶体+NAP”处理,胶体悬液与草萘胺溶液已平衡 24 h。各砂柱用淋洗液从上向下靠重力作用进行自然淋洗,在出口端控制淋滤液流速为 $0.4\sim 0.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,每隔 2 h 收集 1 次淋滤液(50 mL),整个试验持续 20 h。测定淋滤液 pH,EC,草萘胺、胶体及 Cl 的浓度。每个处理重复 3 次。

1.3 分析方法

胶体的粒径采用美国库尔特激光粒度分析仪(型号 LS230)测定,图 1 是胶体的数量粒度分布情况;胶体浓度采用紫外分光光度计比色测定;淋滤液中的 Cl 浓度用离子色谱仪(DX 100, DIONEX, 美国)测定。淋滤液中的草萘胺由水溶态和胶体结合态两部分组成,水溶态草萘胺经微孔滤膜过滤后直接用 HPLC (Agilent 1100 型)测定;沉淀中胶体结合态的草萘胺用甲醇振荡提取 1 h^[10],静置 30 min 后 SPE(固相萃取)小柱净化,再用 HPLC 测定。HPLC 配可变波长 DAD 检测器和 HP 化学工作站, ZORBAX SB-C18 色谱柱(4.6 mm×250 mm),流动相为乙腈/水=60/40,流速 $1.2\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长 210 nm,进样量 $4\ \mu\text{L}$ 。该色谱条件下草萘胺保留时间为 7.4 min。

2 结果与讨论

2.1 胶体在砂质土柱中的迁移

分散在水中的胶体稳定性和移动性直接影响到

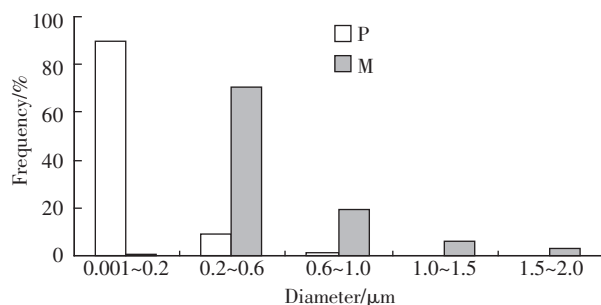


图 1 供试红壤胶体(P)和黑土胶体(M)的粒度分布
Figure 1 Number-size distribution of the selected colloids from red (P) and black (M) soils

污染物的迁移率。根据相对浓度 C/C_0 随孔隙体积 PV (流出液体积与柱内多孔体中液体所占体积之比) 的变化过程得到了流出液中 Cl^- (示踪剂) 和胶体的穿透曲线 BTC, 如图 2 所示。从图中可看出, 与 Cl^- 的穿透曲线相比, 胶体的浓度变化相对滞后, 暗示着胶体在迁移过程中可能被基质表面吸附或被基质中的孔隙过滤而受阻。在流出液体积达 1.5PV 时, 流出液中黑土和红壤胶体的相对浓度 (C/C_0) 分别为 0.60 和 0.41; 随着流入液的不断输入, 胶体在基质表面的吸附接近饱和, 当淋出液体积达 7.0PV 时, 两种胶体相对浓度则上升为 0.93 (黑土) 和 0.87 (红壤)。总的来看两种胶体在砂质土柱中的穿透能力比较强, 流出液中胶体相对浓度大部分在 0.5 以上, 最大值接近 1; 整个淋滤过程中红壤和黑土胶体的回收率比较高, 分别达到 66.76% 和 74.75%。两种胶体表面的动电电位较高 (见表 1), 它们对悬液中胶体的稳定性起着重要作用。

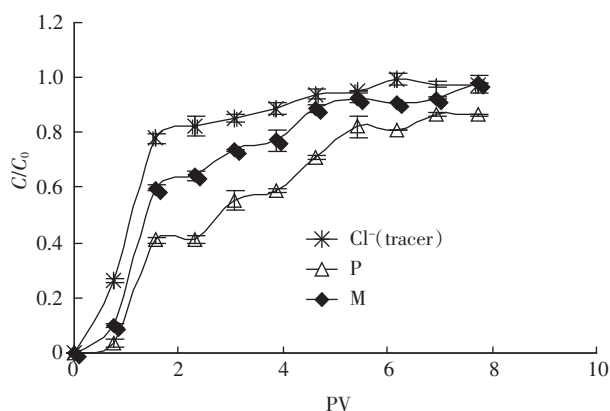


图 2 示踪剂及两种胶体在砂质土柱中的穿透曲线

Figure 2 Breakthrough curves of tracer Cl^- and two colloids with $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ from red (P) and black (M) soils through sandy column

至于黑土胶体较红壤胶体有更强的迁移能力可能与其组成及性质有关, 如颗粒的大小、形状、胶体表面性质以及化学组成等。粒径较大的胶体易被介质孔隙过滤截留下来, 由此造成基质表层团聚体的扩散抑制了渗透作用, 导致基质孔隙堵塞或把胶体过滤下来, 胶体由于在多孔介质中发生凝聚妨碍其穿透。从图 1 胶体的粒度-数量分布来看, 红壤胶体的粒径相对较小, 直径 $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的含量达 89.7%, 而黑土胶体的粒径大部分 (70.6%) 介于 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 之间, 还有一部分 (28.75%) 分布在 $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。尽管黑土胶体的平均粒径大于红壤胶体, 但是红壤胶体中 1:1 粘土矿物及游离氧化铁的含量高于黑土胶体, 而有机质含量、CEC 和 pH 较低。胶体表面的含铁氧化物会降低胶

体的活性, 因为土壤中的 Fe、Al 通常充当“胶结剂”的角色, Fe、Al-氧化物及氢氧化物中带正电荷的金属离子通过静电作用吸引带负电荷的胶体, 从而使胶体发生凝聚^[11-12]; 而包覆在胶体表面的有机质对胶体凝聚有抑制作用^[13-14]。许多研究表明, 胶体具有较高的 pH、CEC、表面积和表面电位, 对污染物有较强的亲和力和促进其迁移能力; 相反, 1:1 粘土矿物及 Fe、Al-氢氧化物含量的增加则会削弱这种作用^[15-17]。

2.2 两种胶体对草萘胺迁移影响

图 3 是在有无胶体条件下草萘胺在砂质土柱中的穿透曲线。从图中可看出, 草萘胺的浓度变化曲线与 Cl^- 的穿透曲线相似, 也可分为 3 个阶段。但在整个试验过程中草萘胺的浓度始终较 Cl^- 的低, 说明有一部分草萘胺在迁移过程中被砂层吸附。如当流出液体积为 1.5PV 时, 各处理中草萘胺的相对浓度均低于 0.3; 随着流入液的不断输入, 流出液中草萘胺浓度逐渐提高, 到 4.5PV 时趋于稳定; 当流出液体积达 7.0PV 时, 各处理中草萘胺相对浓度均达到 0.85 以上, 表明此时草萘胺在基质表面的吸附已接近饱和。

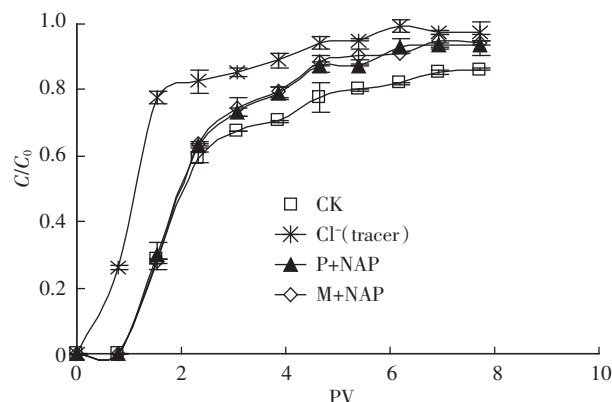


图 3 有无胶体条件下示踪剂及草萘胺在砂质土柱中的穿透曲线

Figure 3 Breakthrough curves of tracer Cl^- and napropamide in sandy column in the presence or absence of two colloids from red (P) and black (M) soils

从图 3 还可看出, 胶体的加入促进了草萘胺的迁移, 表现在加入胶体处理的淋出液中草萘胺浓度始终高于对照 (无胶体)。如在淋出液体积达 3PV 时, 红壤和黑土胶体分别使草萘胺相对浓度提高了 8.7% 和 10.6%, 到试验结束时, 又分别使草萘胺相对浓度提高了 8.8% 和 9.6%。

图 4 是有无胶体条件下草萘胺在砂质土柱中的累积淋溶率曲线, 淋滤液中的草萘胺由水溶态和胶体结合态两部分组成。从图中可看出砂柱中砂子对草萘胺吸附较弱, 表现在各处理中草萘胺的淋溶率均在

63%以上。与无胶体存在条件下的对照相比,胶体的加入促进了草萘胺在砂质土柱中的迁移,没有胶体时草萘胺的回收率为 63.75%,加入红壤和黑土胶体后草萘胺的迁移率分别提高了 9.82%和 10.63%。虽然胶体促进了草萘胺的迁移,但是吸附在胶体上迁移的草萘胺比较少,红壤和黑土胶体中结合态的草萘胺分别只占到迁移总量的 1.15%和 1.68%,暗示着物理非平衡机制在迁移过程中起主要作用。

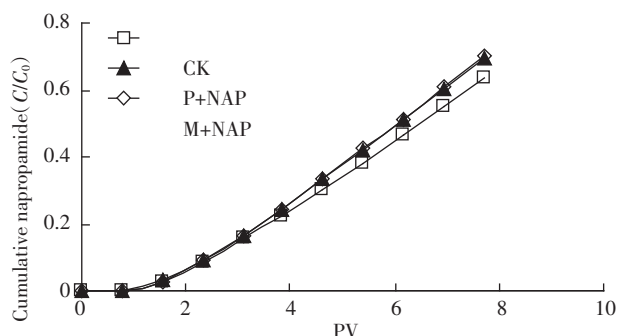


图 4 有无胶体条件下草萘胺在砂质土柱中的累积淋溶曲线

Figure 4 Cumulative elution curves of napropamide in the presence or absence of red soil and black soil colloid. The term C is the accumulative amount of napropamide in the leachate fraction while C_0 is the amount applied to the column.

胶体促进草萘胺迁移的机理可能是由于胶体粒子的空间位阻效应导致了草萘胺在土壤固相表面的吸附位点减少或者由于化学条件的变化削弱了介质表面对草萘胺的吸附。胶体在多孔介质里运移时会发生沉积和过滤作用,如部分胶粒在各种物理因素作用下沉积在多孔介质表面,有的则是由于胶体本身颗粒直径大于孔隙直径而被直接过滤下来,引起孔隙的堵塞。从前面的砂柱试验的结果来看,在整个淋溶过程中分别有 33.24%的红壤胶体和 25.25%黑土胶体被截留在介质中。胶体粒子覆盖和堆积在通道的表面,会削弱介质表面对草萘胺的吸附作用,不仅如此,在介质孔隙中发生的堵塞效应会使草萘胺的运移路径缩短,从而使得草萘胺与土壤表面接触点减少,相互作用时间短,因此减少了土壤表面对污染物的吸附。其他研究者也报道了有机大分子和胶体在土柱中迁移时发生的类似的空间位阻效应^[9,14,18]。另外,草萘胺与胶体悬液在经过 24 h 平衡之后,草萘胺很有可能与悬液中的 DOM 结合成性质稳定的配合物,由于不易被介质表面吸附而能很快迁移。

3 结论

加入胶体能促进草萘胺在砂质土柱中的迁移,红

壤和黑土胶体分别使草萘胺的回收率提高 9.82%和 10.63%。但是吸附在胶体上迁移的草萘胺比较少,红壤和黑土胶体结合态的草萘胺分别只占迁移总量的 1.15%和 1.68%,土壤表面的排斥和阻塞效应可能是胶体促进草萘胺迁移的主要机制。

参考文献:

- [1] Nightingale H I, Bianchi W C. Ground-water turbidity resulting from artificial recharge[J]. *Ground Water*, 1997, 15: 146-152.
- [2] Citeau L, Lamy I, Oort F V, et al. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use[J]. *Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspects*, 2003, 217: 11-19 Elsevier.
- [3] Wu Q, Riise G, Kretzschmar R. Size distribution of organic matter and associated propiconazole in agriculture runoff materials[J]. *J Environ Qual*, 2003, 20(32): 2200-2206.
- [4] de Jonge L W, de Jonge H, Moldrup P, et al. Sorption of prochloraz on soil organomineral size separates[J]. *J Environ Qual*, 2000, 29: 206-213.
- [5] Celis R J, Comejo M C, Hermosin, et al. Sorption-desorption of atrazine by model soil colloid components[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1997, 61: 436-443.
- [6] Worrall F A, Parker, Rae J E, et al. Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays[J]. *Eur J Soil Sci*, 1996, 47: 265-272.
- [7] Karathanasis A D, Johnson D M C. Stability and transportability of biosolid colloids through undisturbed soil monoliths [J]. *Elsevier*, 2005: 1-13.
- [8] 熊毅,等. 土壤胶体(第二册)[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [9] XIONG Yi, et al. Soil colloids(II) [M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [10] Seta A K, Karathanasis A D. Atrazine Adsorption by soil colloids and colloid-facilitated transport subsurface environments[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1997, 61: 612-617.
- [11] Walker A, Parekh N R, Roberts S J, et al. Evidence for the enhanced biodegradation of napropamide in soil[J]. *Pestic Sci*, 1993, 39: 55-60.
- [12] McBride M B. Surface chemistry of soil minerals[C]//Dixon J B, Weed S B(eds). *Minerals in soil environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, U S A, 1989: 35-88.
- [13] Goldberg S, Kapoor B S, Rhoades J D. Effect of aluminum and iron oxides and organic matter on flocculation and dispersion of arid zone soils [J]. *Soil Science*, 1990, 150: 588-593.
- [14] Stevenson F J. Geochemistry of soil humic substance[C]//Aiken G R, et al.(ed). *Humic substance in soil, sediment and water*. John Wiley and Sons. New York, 1985: 13-52.
- [15] Kretzschmar R, Robarge W P, Amoozegar A. Influence of natural organic matter on colloid transport through saprolite[J]. *Wat Res*, 1995, 31, 435-439.
- [16] Vaidya R N, Fogler H S. Formation damage due to colloiddally induced fines migration[J]. *Colloids Surfaces*, 1990, 50: 215-229.
- [17] Cerda C M. Mobilization of kaolinite fines in porous media[J]. *Colloids Surfaces*, 1987, 27: 219-224.
- [18] Seta A K, Karathanasis A D. Stability and transportability of water-dispersible soil colloids[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1997, 61: 604-611.
- [19] Enfield G C, Bengtsson G, Lindqvist R. Influence of macromolecules on chemical transport[J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 1278-1286.