

溶解性有机质对苄嘧磺隆在土壤中吸附解吸行为的影响

唐东民^{1,2}, 伍 钧¹, 陈华林², 周江敏², 祝 亮¹

(1. 四川农业大学资源与环境学院, 四川 雅安 625014; 2. 温州大学生命与环境科学学院, 浙江 温州 325027)

摘 要:采用吸附-解吸实验方法,研究了水稻秸秆不同腐解阶段产生的溶解性有机质(DOM)对苄嘧磺隆(BSM)在土壤中吸附-解吸行为的影响。结果表明,Freundlich 方程能很好的描述 BSM 在土壤的吸附解吸行为。在本实验所研究的 BSM 和 DOM 浓度范围内,加入 DOM 后抑制了土壤对 BSM 的吸附,不同 DOM 所产生的抑制效应存在显著差异,与对照(不加 DOM)相比,其抑制效应达到极显著水平($P<0.01$),随着秸秆腐解时间的延长,DOM 的抑制作用越来越小。BSM 在土壤中存在解吸迟滞现象,但加入 DOM 后迟滞现象明显减弱,促进了 BSM 在土壤中的解吸。

关键词:溶解性有机质;苄嘧磺隆;吸附;解吸;迟滞

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-1716-05

Effect of Dissolved Organic Matter on Sorption-desorption Behavior of Bensulfuron-methyl in Soil

TANG Dong-min^{1,2}, WU Jun¹, CHEN Hua-lin², ZHOU Jiang-min², ZHU Liang¹

(1.College of Resource and Environment, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China; 2.School of Life and Environmental Sciences, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China)

Abstract : The effect of dissolved organic matter (DOM) derived from various stages of crop straw decomposition on the sorption-desorption behavior of Bensulfuron-methyl (BSM) in soil had been studied. The results showed that (i) The Freundlich model can completely explained the mechanism of BSM sorption and desorption; (ii) Within the selected concentration range of the BSM and DOM in this study, the sorption capacity of soil BSM reduced significantly after applying DOM into soil, which derived from different decomposing stages. Furthermore, there is significant difference ($P<0.01$) comparing to control treatment (i.e., no DOM in sorption-desorption course). The effect of DOM on the sorption capacity of soil BSM was weakened with longer DOM composition time; (iii) By calculation the hysteresis index (*HI*) value, it was found that the sorption-desorption hysteresis of soil was statistically significant comparing with control treatment, but *HI* value was much lower and was not statistically significant comparing with control treatment after adding DOM. The DOM accelerated desorption of soil BSM. This research was important to direct the reasonable application of organic fertilizer.

Keywords: dissolved organic matter; bensulfuron-methyl; sorption; desorption; hysteresis

吸附-解吸过程是农药等有机物在土壤-水环境中归宿的主要支配因素,它们之间的强烈作用将影响其在环境中的迁移和生态风险性,因此,开展土壤对农药的吸附行为研究对预测农药的潜在环境影响具有重要作用,同时对建立稻田环境质量标准具有一定参考价值。

苄嘧磺隆(bensulfuron-methyl, BSM) 又称苄磺

隆、亚磺隆,是我国广泛使用的防治稻田杂草的主要除草剂之一^[1],但它在渍水土壤中结合残留明显,在中性和微碱性土壤中半衰期较长^[2]。众多研究表明,溶解性有机质(DOM)对有机污染物在土壤中的吸附、迁移、生物有效性等环境行为有着重要的影响^[3,4]。施用富含有机质的废弃物,可导致 DOM 含量增加,对土壤中农药等有机污染物的环境行为会产生一定影响。水稻秸秆腐解产生的 DOM 对 BSM 在土壤中的吸附行为的影响还未见报道。为此,本文以水稻秸秆为研究对象,研究其产生的 DOM 对 BSM 在土壤中吸附解吸的影响,以期为预测 BSM 对环境的潜在危害和合理安全施用有机肥提供理论依据。

收稿日期:2007-10-18

基金项目:国家自然科学基金(40501065)

作者简介:唐东民(1981—),男,汉族,硕士研究生,研究方向为污染生态学。E-mail:tdm_1981@163.com

通讯联系人:伍 钧 E-mail:wuj1962@163.com

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 供试样品

水稻秸秆采自浙江温州市白象镇,风干后用粉碎机粉碎过 1 mm 筛,塑料袋保存备用。土壤为黄筋泥水稻土,采自浙江金华市,母质为第四纪红壤,去除植物残体后风干过 60 目筛,放于冰箱中保存。其基本理化性质为:pH 为 5.64,水分为 1.66%,有机质为 44.30 g·kg⁻¹,CEC 为 10.31 cmol·kg⁻¹。苜蓿磺隆原药(>98%)由江苏激素研究所提供。

1.1.2 BSM 溶液的配制及测定

BSM 溶液用电解液配置,配比为 KCl 0.01 mol·L⁻¹, NaN₃ 200 mg·L⁻¹。BSM 用 Agilent1100 测定,配 DAD 检测器和 HP 化学工作站,C₁₈ 反相色谱分离柱,检测波长为 254 nm,流速为 1.0 mL·min⁻¹,流动相 A(甲醇)75%:B(水)25%。

1.2 DOM 的提取及测定

称取新鲜土样 10 g 与 150 mL 自来水混合,振荡 2 h,静置过夜,上清液用滤纸过滤,所得滤液即为微生物接种液。在培养瓶中加入 30 g 石英砂和 3.00 g 稻草秸秆(即 10:1 比例),加入 5 mL 土壤微生物接种液,用蒸馏水调节水分在最大含水量的 70%~80%,在 (25±1)℃培养 0、3、35、63、91 d 后取出培养瓶,加入 60 mL 蒸馏水,以 200 r·min⁻¹ 振荡 2 h,然后 5 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,上清液再 12 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,上清液过 0.45 μm 滤膜后定容即为备用 DOM 溶液,用 TOC 仪(Elementar liqui TOC II,德国)测定 DOC 浓度。按照占新华(2003)等^[5]介绍的方法利用 XAD-8 大孔树脂(SUPELCO,USA)按极性将 DOM 分为亲水性组分(Hi)和疏水性组分(Ho)。

表 1 DOM 浓度及亲水-疏水组分含量

Table1 The concentration of DOM and its hydrophobic-hydrophilic fraction content					
项目	0 d-DOM	3 d-DOM	35 d-DOM	63 d-DOM	91 d-DOM
浓度/mg·L ⁻¹	382.50 ^d	163.11 ^e	516.90 ^c	672.90 ^b	694.80 ^a
Hi/%	73.60 ^a	31.67 ^b	11.60 ^c	8.63 ^d	7.35 ^d
Ho/%	26.40 ^d	68.33 ^c	88.40 ^b	91.37 ^a	92.65 ^a
Hi/Ho	2.75 ^a	0.46 ^b	0.13 ^c	0.094 ^c	0.079 ^c

注:P<0.05,每行中标有相同字母的差异不显著。

1.3 吸附-解吸实验

称取一系列土样于玻璃离心管中,加入 25 mL 不同浓度的 BSM 溶液,并加入 200 mgC·L⁻¹ 的 DOM 溶

液,用酸或碱调节体系 pH 为 6。加盖密封后在 (25±1)℃、200 r·min⁻¹ 下避光振荡 8 h(预实验表明振荡 8 h 吸附和解吸均可达到平衡),将悬浮液在 3 000 r·min⁻¹ 转速下离心 15 min,过 0.45 μm 滤膜,用 HPLC 测定 BSM 浓度。解吸过程为:将达到吸附平衡的离心管取出离心,倾出上清液,称重,加入等体积的含有 200 mgC·L⁻¹DOM 的电解液,用酸或碱调节体系 pH 为 6,其他步骤同吸附过程。用吸附前后溶液中 BSM 浓度之差计算土壤对 BSM 的吸附量,吸附-解吸均做以不加 DOM、其余处理完全一致的对照试验,以上处理 3 个重复。

1.4 数据处理

平衡条件下两相分配系数(K_d)表示如下:

$$K_d=Q_e/C_e$$

土壤对 BSM 的吸附-解吸等温线用 Freundlich 方程来描述: $Q_e=K_fC_e^n$

式中: Q_e 为土壤吸附的 BSM 量,μg·g⁻¹; C_e 为液相平衡浓度,μg·mL⁻¹; K_f 是与最大吸附量有关的常数,代表吸附容量(但不代表最大吸附量的真值), n 反映吸附的非线性程度,统计分析在 SPSS 软件上完成。

2 结果与分析

2.1 DOM 对 BSM 在土壤中吸附的影响

图 1 为有无 DOM 加入情况下,BSM 在土壤中吸附等温线。从图 1 中可以看出,随着液相中 BSM 平衡浓度的增加,土壤对其的吸附量也随之增加。各等温吸附线的拟合结果及分配系数见表 2。

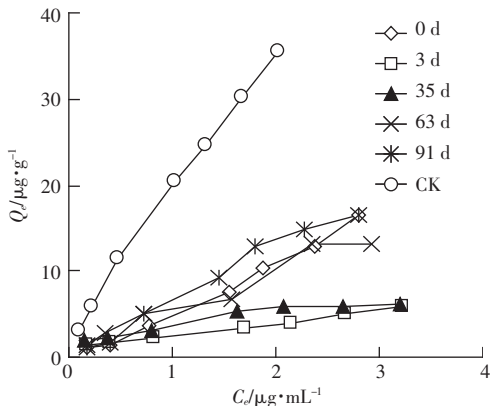


图 1 DOM 对土壤吸附 BSM 的影响

Figure 1 The effect of DOM on BSM sorption in soil

从表 2 中可以看出,Freundlich 方程能很好地拟合吸附等温线 ($r^2>0.95$),说明土壤有不均匀的外表面。同时 3 d-DOM、35 d-DOM 和 63 d-DOM 的等温

线表现出了较强的非线性。由计算得到的 $\lg K_d$ 可知,加入 DOM 后抑制了土壤对 BSM 的吸附,但不同 DOM 产生的抑制效应不一样,其抑制程度大小顺序分别为:3 d-DOM>35 d-DOM>0 d-DOM>63 d-DOM>91 d-DOM。经统计分析,各阶段 DOM 之间所产生的抑制效应存在显著差异($P<0.05$),与对照(不加 DOM)相比,其抑制效应达到极显著水平($P<0.01$)。从表 2 中还可知,随着秸秆腐解的进行,其产生的 DOM 对土壤吸附 BSM 的 n 值有较大的影响(n 值从 0.593 增至 0.927),线性系数有增加的趋势,即从非线性向线性转变,这可能与秸秆腐解过程中产生的 DOM 中极性基团含量多少有关。有研究表明,Freundlich 方程的 n 值随着溶解性有机质中极性基团的增多而降低^[6]。

表 2 各吸附等温线拟合参数及分配系数				
Table 2 Sorption isotherm parameters and partition coefficients				
DOM来源	Freundlich参数			分配系数($\lg K_d$)
	$K_f^{\frac{1}{n}}$	n	R^2	
CK	19.925(0.201)*	0.815(0.017 6)	0.999	1.328(0.079 2) ^{a,A}
91 d	6.674(0.506)	0.927(0.090 9)	0.982	0.796(0.079 2) ^{b,B}
63 d	5.849(0.694)	0.792(0.131 0)	0.955	0.771(0.110) ^{bc,B}
0 d	4.449(0.309)	1.262(0.080 0)	0.993	0.715(0.082 6) ^{bc,B}
35 d	3.881(0.199)	0.451(0.055 8)	0.957	0.579(0.275) ^{cd,BC}
3 d	2.754(0.198)	0.593(0.076 4)	0.956	0.446(0.249) ^{d,C}

注:§:单位为 $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})^n$;():*:标准偏差;同一列中不同大、小字母表示在 0.01、0.05 水平上差异显著(Duncan 法)。

DOM 是一类成分复杂的混合物,不同来源的 DOM 其性质与组成差异很大。加入 DOM 后抑制了土壤对 BSM 的吸附,可能是由于加入 DOM 可使原有的土-液界面发生变化,如降低了溶液表面张力^[7]。同时,加入的 DOM 可通过化学、物理作用改变原来土壤有机质性质,并形成一种新的有机质,这种新形成的有机质结合位点活性较低,能通过其具有的特殊结构在更深层次上“锁住”土壤的活性位点,而达到阻止土壤对有机物的吸附^[8]。

不同腐解阶段产生的 DOM 其抑制吸附能力不同,可能是因为随着秸秆腐解的不断进行,其酸碱性、相对分子量与分布,以及元素组成等不同有关,尤其是 DOM 极性、官能团类型以及数量。经统计发现, $\lg K_f$ 与亲水组分的对数值呈负相关,即 DOM 中亲水组分含量越高,其抑制吸附能力越强。马爱军等^[9]的研究指出,绿肥 DOM 较之于污泥 DOM 有更强的减少土壤吸持草萘胺的能力是因为前者较后者亲水性组分含量高;Ling 等^[10]的研究也表明 DOM 中的亲水性

组分能减少土壤对除草剂阿特拉津的吸附。BSM 是亲水性较强的有机物 $\lg K_{ow}$ 为 4.1(25 ℃,pH=7),根据相似相溶原理,BSM 和 DOM 中亲水组分作用后可能提高其表观溶解性^[11],从而减少土壤对 BSM 的吸附,但具体原因还需进一步证实。

2.2 DOM 对 BSM 在土壤中解吸的影响

图 2 为有无 DOM 加入情况下,BSM 在土壤中解吸等温线。Freundlich 方程拟合结果及分配系数见表 3。

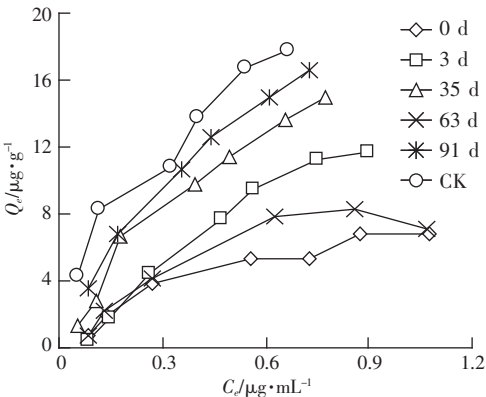


图 2 DOM 对 BSM 在土壤中解吸的影响
Figure 2 The effect of DOM on BSM desorption from soil

从表 3 中可以看出,Freundlich 方程也能较好地拟合解吸等温线,同时解吸等温线均表现出了较强的非线性;加入 DOM 后促进了土壤对 BSM 的解吸,但不同 DOM 所产生的促进效应不同,其原因正如前所述,与 DOM 的自身性质有关。其促进程度大小顺序分别为:0 d-DOM>63 d-DOM>3 d-DOM>35 d-DOM>91 d-DOM。与对照(不加 DOM)相比,除了 91 d-DOM 之外,促进效应达到显著($P<0.05$)或极显著水平($P<0.01$)。

对比图 1、2,可知 BSM 在土壤中的吸附和解吸曲线存在明显的差异,解吸并不是吸附的逆过程,表明存在解吸迟滞或滞后现象,可通过计算迟滞系数

表 3 各解吸等温线拟合参数及分配系数				
Table 3 Desorption isotherm parameters and partition coefficients				
DOM来源	Freundlich参数			分配系数($\lg K_d$)
	$K_f^{\frac{1}{n}}$	n	R^2	
CK	22.035(1.268)*	0.522(0.059 5)	0.979	1.625(0.211) ^{a,A}
91 d	20.738(0.616)	0.649(0.036 6)	0.993	1.484(0.107) ^{ab,AB}
35 d	18.394(1.003)	0.717(0.072 7)	0.977	1.386(0.0913) ^{b,B}
3 d	14.083(0.911)	0.887(0.115)	0.965	1.110(0.184) ^{c,C}
63 d	8.258(0.866)	0.577(0.158)	0.868	1.050(0.148) ^{c,C}
0 d	6.985(0.373)	0.615(0.089 3)	0.949	0.966(0.129) ^{c,C}

注:同表 2。

(Hysteresis Index, *HI*)来反映 BSM 的迟滞特性^[12]。

$$HI=\frac{q_e^d-q_e^s}{q_e^s}\Big|_{T,C_e}$$

式中：上标 *d* 和 *s* 分别代表解吸和吸附时的固相浓度，*T* 和 *C_e* 分别表示恒定的温度和液相平衡浓度。根据 Freundlich 参数计算了在 25 ℃下不同浓度水平下 (*C_e*=0.05、0.5、1.0、2.0 μg·mL⁻¹)的 *HI* 值,结果见表 4。

迟滞系数等于或小于 0，表明吸附-解吸滞后现象在统计学上不显著（一倍标准差范围内），大于 0 则表明迟滞现象显著地发生了^[13]。从表 4 中可以看出，BSM 在土壤中存在解吸迟滞现象,添加 DOM 明显改变了 BSM 的 *HI* 值。在 *C_e*=0.05、0.5、1.0 μg·mL⁻¹ 浓度水平上,91 d-DOM 的 *HI* 值为正值;同时,在 *C_e*=0.05 μg·mL⁻¹ 浓度水平上,35 d-DOM 的 *HI* 值也为正,但均小于对照，而其他阶段 DOM 在所有水平上的 *HI* 值均为负。在高浓度水平上,各阶段 DOM 的 *HI* 值均为负值,表明其解吸迟滞程度降低了。

表 4 DOM 对 BSM 解吸迟滞系数的影响				
Table 4 The effect of DOM on desorption hysteresis index of BSM				
DOM来源	<i>C_e</i> =0.05 μg·mL ⁻¹	<i>C_e</i> =0.5 μg·mL ⁻¹	<i>C_e</i> =1.0 μg·mL ⁻¹	<i>C_e</i> =2.0 μg·mL ⁻¹
CK	1.66	0.350	0.106	-0.097 0
0 d-DOM	-0.362	-0.597	-0.649	-0.695
3 d-DOM	-0.430	-0.328	-0.293	-0.257
35 d-DOM	0.238	-0.012 0	-0.077	-0.137
63 d-DOM	-0.155	-0.511	-0.586	-0.649
91 d-DOM	0.711	0.168	0.040 8	-0.072 3

Weber 等^[14]指出,土壤颗粒主要包括 3 个区域：①暴露的矿质区域；②无定形的有机质区域；③致密态有机质区域。分配于致密态有机质的污染物不易解吸,表现为解吸过程的滞后现象。本文中引起 BSM 解吸迟滞现象可能原因是：(1)在特殊吸附位点的不可逆结合；(2)慢解吸速率；(3)吸附质被吸附剂分子包裹住^[13]。有研究表明,DOM 可通过“溶解效应”来促进农药在底泥中解吸^[15],还可在固-液界面与有机物竞争吸附结合位点来促进解吸^[16],特别是与其竞争能引起不可逆结合的特殊位点。由于加入 DOM 后,其自身能提供大量的活性吸附位点,因此可以把被吸附剂包裹住的 BSM 分子“解放”出来,从而降低解吸迟滞程度,但具体原因还有待进一步分析。

由上所述，未加入 DOM 时,BSM 主要被土壤所吸附,解吸迟滞现象明显,降低了有机物的生物活性及毒性，同时造成二次污染的可能比较小，而添加 DOM 后，土壤的吸附容量和解吸迟滞程度都显著降

低,其结果导致污染物在土壤中的活性与迁移能力提高,从而间接导致土壤污染程度的扩大,二次污染可能性相对较大。针对这种情况,在施用秸秆等有机物料时需综合考虑土壤的污染状况,以免造成污染物向土体外释放。因此,那种认为通过施用有机物料来增加土壤有机质从而达到固定污染物的传统观点值得商榷。

3 结论

- (1)BSM 在土壤上的吸附-解吸均能较好地符合 Freundlich 方程；
- (2)加入 DOM 后抑制了土壤对 BSM 的吸附,不同腐解阶段的 DOM 所产生的抑制效应存在显著差异(*P*<0.05),与对照相比,其抑制效应达到极显著水平(*P*<0.01)。随着秸秆腐解的延长,其产生的 DOM 对土壤吸附 BSM 的抑制作用越来越小；
- (3)BSM 在土壤中存在解吸迟滞现象,加入 DOM 促进了 BSM 的解吸,降低了 BSM 的 *HI* 值,促进效应随着秸秆腐解时间的延长而降低,BSM 在土壤中形成二次污染可能性较大。

参考文献：

[1] 司友斌,张 瑾,岳永德,等. 除草剂苄嘧磺隆在环境中降解转化研究进展(综述)[J]. 安徽农业大学学报, 2002, 29(4):359-362.
SI You-bin, ZHANG Jin, YUE Yong-de, et al. Research advances in degradation and transformation of herbicide bensulfuron-methyl in environment(a review)[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2002, 29(4):359-362.

[2] 程 薇,陈祖义. ¹⁴C-苄嘧磺隆在渍水土壤中的残留动态核技术[J]. 1996, 19(7):436-439.
CHENG Wei, CHEN Zu-yi. Dynamic Residual of ¹⁴C-bensulfuron-methyl in waterlogged soil[J]. *Nuclear Techniques*, 1996, 19(7):436-439.

[3] Williams C F, Letey J, Farmer W J. Estimating the potential for facilitated transport of napropamide by dissolve organic matter[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2006, 70(1):24-30.

[4] Oesterreich T, Klaus U, Volk M, et al. Environmental fate of amitrole: influence of dissolved organic matter[J]. *Chemospher*, 1999, 38(2):379-392.

[5] 占新华,周立祥,黄焕忠. 城市污泥堆肥中水溶性有机物的理化特性变化[J]. 中国环境科学, 2003, 23(4):390-394.
ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang, HUANG Huan-zhong. The changes of physico-chemical character of dissolved organic matter in composting of municipal sludge[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(4):390-394.

[6] 周岩梅,刘瑞霞,汤鸿霄. 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究 [J]. 环境科学学报, 2003, 23(2):216-224.

ZHOU Yan-mei , LIU Rui-xia, TANG Hong-xiao . Influence of dissolved organic matter in sorption process of polycyclicaromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(2):216-224.

[7] LI K, XING B, Torello W A. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching [J]. *Environ Pollut*, 2005, 134: 187-194.

[8] Drori Y, Aizenshtat Z, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2005, 69(6): 1703-1710.

[9] 马爱军, 周立祥, 何任红. 水溶性有机物对草萘胺在土壤中吸附与迁移的影响[J]. *环境科学*, 2006, 27(2):356-360.

MA Ai-jun, ZHOU Li-xiang, HE Ren-hong. Effects of dissolved organic matter on napropamide adsorption and transport in soil system[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(2):356-360.

[10] Ling W, Wang H, Xu J, et al. Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(3):478-482.

[11] Chiou C T, Kile D E, Brinton T I, et al. A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids[J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21:1231-1234.

[12] Huang W, Yu H, Weber W J Jr. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 1. A comparative analysis of experimental protocols[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 31: 129-148.

[13] Weber W J Jr, Huang W, Yu H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 2. effects of soil organic matter heterogeneity[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 31: 149-165.

[14] Weber W J JR, Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:881-888.

[15] Gao J P, Maguhn J, Spitzauer P, et al. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond(southern Germany) II : competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon[J]. *Wat Res*, 1998, 32(7):2089-2094.

[16] Celis R, Barriuso E, Houot S. Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(6): 1091-1107.