

2,4-二氯苯氧基乙酸在土壤中的吸附淋溶特性

吴星卫^{1,2}, 单正军², 孔德洋², 薛韵涵³

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2.环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042; 3.东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要:农药在土壤中的吸附和淋溶特性是评价其环境行为的重要指标,特别是决定了其在土壤中的迁移性。本文分别利用振荡平衡法和柱淋溶法研究了2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)在不同土壤中的吸附和淋溶特性及其影响因素。结果表明,2,4-D在3种供试土壤上的吸附特性能较好地用线性吸附等温线拟合,吸附常数 K_d 在0.95~1.54 L·kg⁻¹之间,很难被土壤吸附。影响2,4-D在土壤中吸附的因素主要是土壤pH值,其次是有机质含量。土壤pH值增高,离子态的2,4-D量增加,吸附减弱;2,4-D在土壤中具有较强的淋溶性,影响其淋溶性能的主要因素是土壤pH值,pH值越高,淋溶性能越强。

关键词:2,4-二氯苯氧基乙酸;吸附;淋溶

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)04-0691-05

Adsorption and Leaching Behavior of Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Soils

WU Xing-wei^{1,2}, SHAN Zheng-jun², KONG De-yang², XUE Yun-han³

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China; 3.School of Energy & Environment Engineering, Southeast University, Nanjing 210096,China)

Abstract: The sorption and leaching of pesticides on and in soils, which are linked with physicochemical properties of pesticides and soil significantly, they will influence the fate and behavior of the chemicals in environment strongly. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D), one of the acids herbicides and widely applied in controlling the growth of broad leaved weeds, has a complex adsorption mechanism on soils, due to its complicated molecular and ionic states. In the study, sorption and leaching of 2,4-D in the soils in China were conducted by batch equilibrium experiments and column method, as to evaluate the fate about attenuation of the chemical in environment. The results showed that 2,4-D was hard to be adsorbed on soils, with K_d values from 0.95 to 1.54 L·kg⁻¹, and the sorption isotherm could be described as linear model. Soil pH play a dominant role on the sorption of 2,4-D on soils, in contrast to the content of soil organic carbon. The K_d values decreased as the increase of soil pH values, for the increasing fraction of anionic form from dissociated molecular state. The free energy changes (ΔG) were all less than 40 kJ·mol⁻¹, which showed that adsorption of 2,4-D was of a physical process. 2,4-D had a high potential in leaching and consequent risk in contaminating the groundwater, especially in alkaline soil, which should be paid a more attention.

Keywords: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid; adsorption; leaching

农药对环境的影响评价中,其在土壤中的吸附和移动性是评价农药对地下水污染风险的重要因素。农药吸附和移动特性随着土壤类型、使用方式和气候条件而改变^[1-4],农药本身的理化性质及土壤特性也是影响农药在土壤中的吸附性和淋溶性的重要因素^[5-6]。而对于一些弱酸性及其他可解离的农药,其吸附机制就

更为复杂。

2,4-D作为酸性除草剂的一种(图1),主要用于控制阔叶类杂草的生长。虽然2,4-D是世界上最早发明的化学除草剂之一(发明于1940年),由于它对

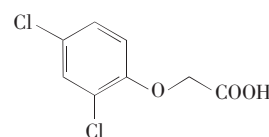


图1 2,4-二氯苯氧基乙酸结构式

Figure 1 The structural formula of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid

收稿日期:2008-07-03

作者简介:吴星卫(1984—),男,江苏无锡人,硕士研究生,研究方向为农药环境行为研究。E-mail:wuxingweiglass@hotmail.com

通讯作者:单正军 E-mail:szj@nies.org

于阔叶类杂草和农作物具有良好的选择性以及其适宜的价格,如今仍广泛用于农业生产中。

国外关于 2,4-D 的使用而导致的地下水和地表水污染已经有很多报道^[7-10],而国内未见相关研究。因此,研究 2,4-D 在土壤中的吸附和淋溶的特性,为防止该农药对地下水含水层和表层水体可能造成的污染提供科学依据。

1 材料及方法

1.1 材料及仪器

2,4-D,纯度 96%,由南京常丰农化有限公司提供;二氯甲烷、碳酸氢钠、氯化钙、磷酸等均为分析纯(国药集团上海试剂厂),乙腈为色谱纯(德国 Merck 公司)。

选择江西红壤、太湖水稻土、东北黑土等 3 种土壤作为实验土壤,经风干,研碎,待用。其基本理化性质见表 1。

Waters2695/2996 液相色谱仪, PAD 检测器(Waters 公司,美国);HZQ-型 F 全温度振荡器(苏州华美仪器厂);BT-600B 型蠕动泵(上海沪西分析仪器有限公司);自动 BSZ-40 型接收仪(上海沪西分析仪器有限公司);CR22G II Himac 离心机(HITACHI 日本);N-1001 旋转蒸发仪(EYELA,日本)。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 The basic physical and chemical properties of the testing soil

土壤类型	pH	有机质含量/ g·kg ⁻¹	阳离子代换量/ cmol(+)·kg ⁻¹	质地
江西红壤	5.29	9.94	10.60	粘土
太湖水稻土	6.23	12.60	17.40	壤土
东北黑土	7.86	17.00	29.76	松沙土

1.2 实验方法

1.2.1 土壤吸附实验

采用振荡平衡法^[12],称取 5.0 g 供试土壤(过 0.25 mm 筛)于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 100 mL 一定浓度的 2,4-D 溶液(0.1~10.0 mg·L⁻¹,0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 介质)。塞紧瓶塞,置于恒温振荡器中,于(25±2)℃ 下振荡 24 h,振毕,将土壤悬浮液转移至离心管中,以 10 000 r·min⁻¹ 的速率离心 10 min,取上层清液过 0.45 μm 水相滤膜,液相色谱测定水相中农药含量。

1.2.2 土柱淋溶实验

称取经风干、研磨、过 20 目筛的供试土壤 600 g

左右,填 5 cm×30 cm 的玻璃柱,底部渗透,使其充分被水湿润。供试农药均匀滴加于土柱上层,添加量为 5 mg。以 30 mL·h⁻¹ 的速度加蒸馏水淋洗,计 10 h 300 mL(相当于降雨 150 mm·h⁻¹),收集淋出液。将土柱均匀切成 9 段,分别测定各段土壤及淋出液中的 2,4-D 含量。

1.2.3 土壤中 2,4-D 的测定方法

将待测土壤转移至 150 mL 的三角瓶中,以丙酮:水=2:1 溶液(10%盐酸溶液调节 pH=2.5)30 mL 振荡提取 30 min,10 000 r·min⁻¹、4℃ 条件下离心 10 min,过滤,并重复上述步骤。合并过滤液,旋转蒸干滤液中的丙酮,将滤液转移入 250 mL 分液漏斗中,30 mL 二氯甲烷萃取两次,合并萃取液,旋转蒸干,10 mL 甲醇定容,待 HPLC 分析。

液相色谱测定条件:色谱柱 4.6×250 mm×5 μm Symmetry Shield™ RPC18 柱;流动相甲醇:水(磷酸调节 pH 值为 3.0)=60:40(V/V);流速 1.00 mL·min⁻¹;进样量 20 μL;波长 227 nm;柱温 30℃;保留时间 9.94 min。

土壤中 2,4-D 浓度在 0.50~100.0 mg·kg⁻¹ 浓度范围内,回收测定结果为 80.49%~96.01%,相对标准偏差为 0.8%~13.8%。

2 结果与讨论

2.1 2,4-D 在土壤中的吸附特性

预试验表明 2,4-D 与土壤溶液接触振荡 24 h 后,吸附达到平衡。并且在实验过程中没有发现 2,4-D 因微生物分解、水解或光解而有明显的降解,因此可以认为土壤吸附前后溶液中 2,4-D 浓度的减少是由于土壤对于 2,4-D 的吸附。平衡时水相中的 2,4-D 在分离后由液相色谱直接测定获得,土壤中 2,4-D 的量为平衡前后水相中 2,4-D 的减少量。

对不同平衡浓度(C_e , mg·L⁻¹)时 2,4-D 土壤吸附量(C_s , mg·kg⁻¹)分别用 Langmuir 吸附等温线方程(1)和 Freundlich 吸附等温线方程(2)进行拟合回归:

$$C_s = K_{d,H} \cdot C_e + C_0 \quad (1)$$

式中: $K_{d,H}$ 为 Langmuir 吸附常数, mL·g⁻¹; C_0 为平衡浓度为零时的吸附量, mg·kg⁻¹;

$$C_s = K_{d,F} \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: $K_{d,F}$ 为 Freundlich 型吸附常数, mg¹⁻ⁿ·Lⁿ·kg⁻¹; n 为反映吸附剂表面非均匀性的经验常数。

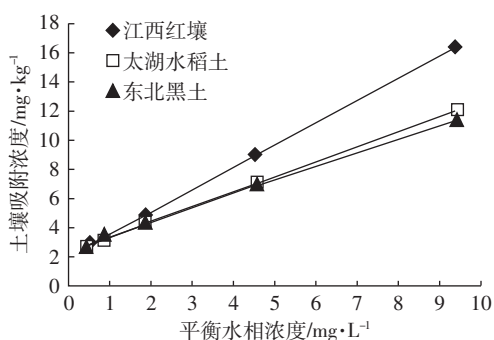
拟合的吸附等温线如图 2 所示,回归结果列于表 2。

从表 2 中可以看出,2,4-D 在 3 种土壤中的吸附数据用 Langmuir 线性方程拟合及用 Freundlich 方程

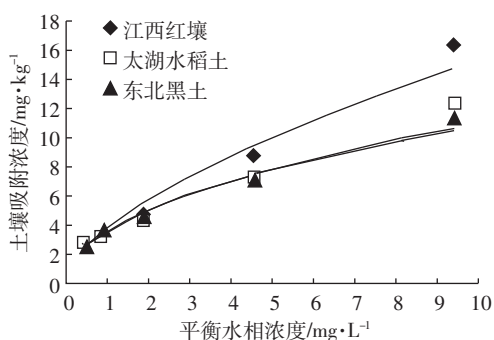
表 2 2,4-D 在土壤中的线性吸附等温方程
及 Freundlich 方程拟合比较

Table 2 Comparison on the fitness of the Langmuir equation
and the Freundlich equation for adsorption isotherms of
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid on soils

供试 土壤	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
	$K_d/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$C_0/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	R	$K_d/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$	$1/n$	R
江西红壤	1.54	1.92	1.000 0	3.71	0.677	0.973 1
太湖水稻土	1.04	2.20	0.999 9	3.49	0.567	0.958 6
东北黑土	0.95	2.52	0.996 9	3.61	0.495	0.972 5



2,4-D 在土壤上的 langmuir 吸附等温线



2,4-D 在土壤上的 Freundlich 吸附等温线

图 2 2,4-D 在 3 种土壤上的吸附等温线 (25 °C)

Figure 2 Adsorption isotherms of 2,4-dichlorophenoxyacetic
acid on soils

拟合均有较好的相关性。同时,3 种受试土壤的 Langmuir 线性相关性均比 Freundlich 吸附等温线相关性好。Chiou 等^[11]认为线性吸附等温线放热量小,吸附质间无竞争吸附是分配吸附的重要特征,对于有机质含量中等和较高的土壤,疏水性农药在其中的吸附一般符合线性分配机理。所供试的 3 种土壤有机质含量在 0.99%~1.70%之间,总体来说以线性分配为主。

K_d 表示了土壤对农药的吸附能力,其值越大,则吸附能力越大。由表 2 和图 2 可知,2,4-D 在江西红壤中的吸附能力相对较强,在东北黑土中的吸附能力

相对较弱。根据国家环保总局颁布的《化学农药环境安全评价试验准则》^[12], K_d 值小于 5,属难吸附农药,由此判断 2,4-D 在大多数土壤上属于难吸附农药。

2.2 2,4-D 土壤吸附的影响因子

2,4-D 分子在土壤中存在 3 种可能的吸附过程:(1)离子交换作用。(2)两种物质的配位交换反应。(3)土壤的疏水性吸附^[13]。然而现在对于 2,4-D 在土壤中的吸附过程机制尚未达成共识^[14-16]。2,4-D 在土壤中的吸附通常根据土壤吸附系数来评判。该系数的定义是:土壤吸附化合物分布系数除以土壤有机碳($K_{oc}=K_d/\text{有机碳含量}$)^[13]。同时,2,4-D 是一种弱酸性的化合物,在水中存在下面的解离反应:

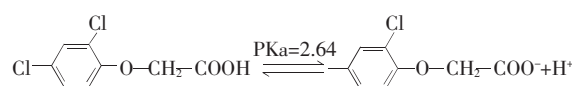


图 3 2,4-D 在水中的解离反应

Figure 3 The dissociation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic
acid with rising pH

pH 值升高,其离子形态增加。很多的研究结果表明,农药阴离子在土壤有机质中几乎不吸附,分子形态的农药才是土壤吸附的主要形态;分子形态的农药在土壤中的吸附主要是土壤有机质的分配作用^[4,17]。pH 影响了分子形态农药存在的比例,而土壤有机质含量决定了分子态农药在土壤中吸附强弱。综合考虑这两个主导因素,以有机质标化的分配系数 K_{oc} 来讨论和 pH 的关系。

随着 pH 值增加, K_{oc} 迅速减小,进行指数回归,得下式:

$$\ln(K_{oc}) = -0.036 3\text{pH} + 9.093 3 \quad R = 0.929 4 \quad (3)$$

$$\text{式中: } K_{oc} = (100 \times K_d) / \% \text{OC} \quad (4)$$

上式进一步说明 2,4-D 在土壤中的吸附是由 pH 值和有机质含量决定的。江西红壤 pH 值(5.29)相对较低,2,4-D 分子形态增加,被土壤有机质吸附的量增加;反之东北黑土 pH(7.86)相对较高,2,4-D 分子形态减少,虽然东北黑土有机质含量较江西红壤高,但是土壤有机质所吸附的分子态 2,4-D 减少。

2.3 2,4-D 在土壤中的吸附形式

土壤吸附自由能的变化是反映土壤吸附特性的重要参数,根据其变化的大小,可以推断农药被土壤吸附的程度与机制。当自由能变化值小于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,为物理吸附,反之为化学吸附^[18]。农药在土壤上吸附的自由能变化可以用下式计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_{oc} \quad (5)$$

式中: ΔG 为吸附时自由能变化, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数,数值为 $8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

2,4-D 在 3 种土壤上吸附自由能的变化 ΔG 列于表 3 中。由表 3 中可以看出, ΔG 的值均为负值,说明吸附为自发过程^[19];同时, ΔG 均小于 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,也说明为物理吸附^[20]。

表 3 土壤对 2,4-D 吸附自由能变化

Table 3 Changes of free energy for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption by soil

土壤	K_d	K_{oc}	$-\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
江西红壤	1.54	154.9	12.48
太湖水稻土	1.04	82.5	10.92
东北黑土	0.95	55.9	9.96

2.4 2,4-D 在土壤中的淋溶特性

农药的淋溶作用即移动性能,是评价农药是否会进入地下水从而对地下水产生污染影响的重要依据之一。2,4-D 在江西红壤、太湖水稻土和东北黑土中的土柱淋溶实验结果如表 4 和图 4 所示。

表 4 2,4-D 在不同土层中的百分比(%)

Table 4 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid residues in soil column layers

项目	江西红壤	太湖水稻土	东北黑土
0~12 cm	9.9	13.1	3.6
12~21 cm	66.3	50.6	27.8
21~30 cm	23.8	36.3	59.8
淋出液	ND	ND	8.8

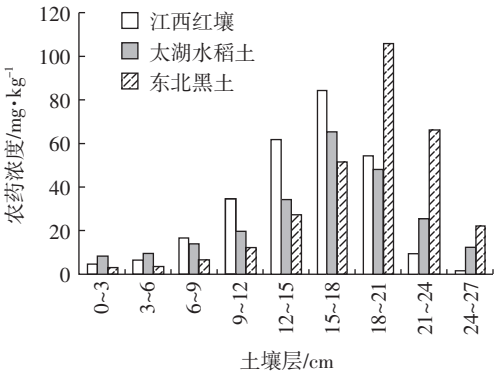


图 4 2,4-D 在土柱中的淋溶特性

Figure 4 Mobility of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in soil column

比较 2,4-D 在 3 种土壤中的移动性可知,2,4-D 在上述土壤中的淋溶性能均较强,淋溶速率次序为:东北黑土>太湖水稻土>江西红壤,并且 2,4-D 在东

北黑土淋出液中亦有检出。这与 2,4-D 在水中的溶解度较大、土壤吸附性较弱有关,与前文所述的吸附实验结果一致。2,4-D 作为一种弱酸,2,4-D 离子化程度因 pH 而异,水溶解度与 pH 有较强的相关性。本试验不同土壤的 pH 依次为红壤(5.29)、水稻土(6.23)、黑土(7.86)。因此,2,4-D 在偏碱性(有机质含量较高)的东北黑土中淋溶性比其他两种土壤更强。由此可以推测,碱性土壤中,2,4-D 对地表水和地下水造成污染的风险性更大。

3 结论

(1)2,4-D 在 3 种供试土壤上的吸附能较好地用线性吸附等温线拟合,吸附常数 K_d 在 $0.95\sim1.54\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,吸附性能较差。影响吸附的因素主要是土壤 pH 值,其次是有机质含量,土壤有机质含量增加,pH 值降低有利于 2,4-D 在土壤上的吸附。

(2)2,4-D 在土壤中具有较强的淋溶性,结合 2,4-D 的吸附、降解特性和自由能变化,该农药对地下水的污染风险较大,特别是在碱性土壤中施用,应引起高度关注。

参考文献:

[1] J Rouchaud, O Neaus, H Eelen, et al. Persistence, mobility, and adsorption of the herbicide flufenacet in the soil of winter wheat crops[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 67:609-616.

[2] Shashi B Singh, Gita Kulshretha. Soil persistence of triasulfuron herbicide as affected by biotic and abiotic factors[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2006, 41(5):635-645.

[3] 张 瑾, 司友斌. 除草剂胺苯磺隆在土壤中的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(5):1289-1293.

ZHANG Jin, SI You-bin. Adsorption of herbicide ethametsulfuron-methyl on soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5): 1289-1293.

[4] 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.

LI Ke-bin, LIU Wei-ping, ZHOU Ying, et al. Factors dominating the sorption of bentazon in soil[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(1):126-130.

[5] Allan Felsot, Jean Wilson. Adsorption of carbofuran and movement on soil thin layers[J]. *Bull Environm Contam Toxicol*, 1980, 24:778-782.

[6] 刘广良, 戴树桂, 钱 芸. 农药涕灭威在土壤中的不可逆吸附行为[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(5):597-602.

LIU Guang-liang, DAI Shu-gui, QIAN Yun. Study on irreversible behavior of pesticide-aldicarb in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5):597-602.

[7] Leonard, R A. Movement of pesticides into surface waters[R]//Pesticide in the soil environment:process, in pact, and modeling. SSSA, Madison,

- WI. 1990;303-349.
- [8] Hall J C, Vandeynze T D, Struger J, et al. Enzymeimmunoassay-based survey of precipitation and surface water for the presence of atrazine, metolachlor, and 2, 4-D[J]. *J Enviro Sci Health Part B*, 1993, 28:577-598.
- [9] Wood J A, D H J Anthony. Herbicide contamination of prairie springs at ultratrace levels of detection[J]. *J Enviro Qual*, 1997, 26: 1308-1318.
- [10] Balinova A M, M Mondesky. Pesticide contamination of ground and surface water in Bulgarian Danube plain[J]. *J Enviro Sci Health Part B*, 1999, 34:33-46.
- [11] Chiou C T. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental system[M]. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, U. S. A.
- [12] 国家环保总局. 化学农药环境安全评价试验准则[S]. 1989:13-15. Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Guideline for Environmental Safety Evaluation of Chemical Pesticides[M]. 1989:13-15.
- [13] Syuntaro Hiradate, Akihiro Furubayashi, Natsuyo Uchida, et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by an andosol [J]. *Journal of Environmental Quality*. 2007, 36(1):101-109.
- [14] Kavanagh B V, Posner A M, Quirk J P. The adsorption of phenoxy-acetic acid herbicides on goethite[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1977, 61: 545-553.
- [15] Koskinen W C, S S Harper. The retention processmechanisms[R]//H H Cheng, et al. Pesticide in the soil environment: processes, impacts, and modeling. SSSA, Madison, WI. 1990:51-77.
- [16] Watson J R, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of the herbicide 2, 4-D on goethite[J]. *J Soil Sci*, 1973, 24:503-511.
- [17] Fontaine D D, Lehamnn R G, Miller J R. Soil adsorption of neutral and anionic forms of a sulfonamide herbicide, flumetsulam[J]. *J Environ Qual*, 1991, 20:759-762.
- [18] Pionker H B, Glotfelty D E, Lucas A D. Pesticide contamination of groundwater in the Mahatango Greek watershed[J]. *J Environ Qual*, 1988, 17(1):76-84.
- [19] 国家环保总局有毒化学品管理办公室. 有毒化学品研究与管理技术[M]. 上海:上海科学普及出版社, 1992:124. The Toxic Chemicals Management Office of Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Toxic chemicals research and management techniques[M]. Shanghai: Shanghai Popular Science Press, Shanghai, 1992:124.
- [20] Jana T K, Das B. Sorption of carbaryl (1-naphthyl N-methyl carbamate) by soil[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1997, 59:65-71.