

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0122

邓哲深, 向垒, 莫测辉, 等. 2016. 微囊藻毒素 MC-RR 在农田土壤中吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 36(12): 4482-4489

Deng Z S, Xiang L, Mo C H, et al. 2016. Sorption of microcystin-RR in agricultural soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(12): 4482-4489

微囊藻毒素 MC-RR 在农田土壤中吸附行为研究

邓哲深^{1,2}, 向垒^{1,2,*}, 莫测辉^{1,2}, 黄缤慧^{1,2}, 温宏飞^{1,2}, 陈雷^{1,2}, 蔡全英^{1,2}, 李彦文^{1,2,*}

1. 广东省环境污染控制与修复材料工程中心, 广州 510632

2. 暨南大学环境学院, 广州 510632

收稿日期: 2016-02-23

修回日期: 2016-03-21

录用日期: 2016-03-21

摘要: 采用批处理实验研究了典型微囊藻毒素 MC-RR ($10\sim 400\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 在农田土壤 (水稻土、赤红壤和咸田土) 中的吸附动力学和热力学特征, 并探讨土壤理化性质对其吸附行为的影响。结果表明, MC-RR 在农田土壤中的吸附均于 4 h 内达到平衡, 吸附动力学均符合拟二级动力学方程 ($R^2>0.994$), 液膜扩散是主要控速过程; 各温度下 ($15, 25, 35\ ^\circ\text{C}$) MC-RR 吸附等温线均符合 Langmuir 方程 ($R^2>0.827$)。水稻土吸附 MC-RR 主要为自发放热的物理吸附过程, 其吸附能力随温度升高而降低; 赤红壤和咸田土吸附 MC-RR 主要为自发吸热的化学吸附过程, 其吸附能力随温度升高而增强。土壤粘粒矿物和有机质含量显著影响其对 MC-RR 的吸附能力, 粘粒矿物含量越高, 有机质含量越低, MC-RR 吸附能力越强。MC-RR 在有机质含量较高的水稻土中难吸附, 而在有机质含量较低的赤红壤和粘土含量较高的咸田土中易吸附。

关键词: 微囊藻毒素 MC-RR; 农田土壤; 吸附; 动力学; 等温线

文章编号: 0253-2468(2016)12-4482-08

中图分类号: X53

文献标识码: A

Sorption of microcystin-RR in agricultural soils

DENG Zheshen^{1,2}, XIANG Lei^{1,2,*}, MO Cehui^{1,2}, HUANG Binhui^{1,2}, WEN Hongfei^{1,2}, CHEN Lei^{1,2}, CAI Quanying^{1,2}, LI Yanwen^{1,2,*}

1. Guangdong Provincial Research Center for Environment Pollution Control and Remediation Materials, Guangzhou 510632

2. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632

Received 23 February 2016;

received in revised form 21 March 2016;

accepted 21 March 2016

Abstract: Sorption characteristics of microcystin (MC-RR) in agricultural soils (paddy soil, latosolic red soil, and salted paddy soil) were investigated using batch sorption experiments. Furthermore, the effects of soil physicochemical properties on the MC-RR sorption were also studied in the present study. Results showed that the sorption of MC-RR in the soils reached equilibrium within 4 h. The sorption kinetics of MC-RR followed the pseudo-second-order kinetic models with $R^2>0.994$ and they were controlled by the liquid film diffusions. The MC-RR sorption isotherms followed the Langmuir models well with $R^2>0.827$ under different temperature ($15, 25, 35\ ^\circ\text{C}$). The MC-RR sorption in paddy soil was a spontaneous, exothermic, and physical sorption process, and the sorption decreased as the temperature rises. However, the MC-RR sorption in latosolic red soil and salted paddy soil were spontaneous, endothermic, and chemical sorption processes, and the sorption increased with temperature. Soil clay contents and organic matters played a predominant role in MC-RR sorption process, with the promotion effect and inhibition effect, respectively. Therefore, MC-RR was easily sorbed by latosolic red soil (with lower organic matter) and salted paddy soil (with higher clay content), while it was hardly sorbed by paddy soil (with higher organic matter).

Keywords: microcystin (MC-RR); agricultural soils; sorption; kinetics; isotherms

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 41301337); 广东省自然科学基金团队项目 (No. 2016A030312009); 广东省科技计划项目 (No. 2013B090600143, 2016B020242005, 2015B090903070, 2015B020235008)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41301337), the Research Team Project of the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2016A030312009) and the Program of the Guangdong Science and Technology Department (No. 2013B090600143, 2016B020242005, 2015B090903070, 2015B020235008)

作者简介: 邓哲深 (1990—), 男, E-mail: 514836805@qq.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: tlyw@jnu.edu.cn, wuxian622622@163.com

Biography: DENG Zheshen (1990—), male, E-mail: 514836805@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail: tlyw@jnu.edu.cn, wuxian622622@163.com

1 引言 (Introduction)

水体富营养化造成的蓝藻水华污染日趋严重,并向水体中释放各类藻毒素,其中,微囊藻毒素 (Microcystins, MCs) 分布最广、毒性最大 (Hernández *et al.*, 2009; Gurbuz *et al.*, 2009; Dörr *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2010), 是公认的肝毒素和促癌剂 (Dawson *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 1998; Wirsing *et al.*, 1998). 目前,我国河流、湖泊、水库内均普遍检出 MCs, 含量可高达数百甚至上千 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cook *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2006). 值得注意的是, MCs 可通过灌溉、溢流等途径进入农田土壤. 前人在蓝藻水华频发的太湖及滇池周边农田土壤中均普遍检出 MCs, 含量达数个 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Chen *et al.*, 2012; 詹晓静等, 2015). 与多环芳烃、多氯联苯等有机污染物不同, MCs 水溶性高, 进入土壤后易被农作物吸收积累, 进而影响农作物生长, 并通过食物链威胁人类健康 (Li *et al.*, 2014). 课题组前期调查发现, 滇池农田蔬菜普遍检出 MCs, 以 MC-RR 检出最多, 其含量达 36.4~2352.2 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干重计) (Li *et al.*, 2014). 然而, 以往有关 MCs 环境问题的研究主要集中在其在水环境中的污染特征、毒性效应等方面, 有关土壤中 MCs 环境问题的研究还较为薄弱, 尤其缺乏其土壤环境行为的研究.

吸附行为是评价污染物在土壤中迁移性、生物有效性及环境行为的重要参数, 对于客观评价污染物的生态和健康风险具有重要意义 (张旭等, 2014), 但目前有关 MCs 土壤吸附行为的研究还鲜见报道 (Chen *et al.*, 2006; 詹晓静等, 2015). 基于此, 本文以典型微囊藻毒素 MC-RR 为研究对象, 通过吸附批处理实验, 研究其在农田土壤 (水稻土、赤红壤和咸田土) 中的吸附动力学和热力学特征, 并

探讨土壤理化性质对其吸附行为的影响, 以期为 MCs 生态风险评估及土壤环境污染控制提供基础数据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 实验材料 微囊藻毒素 MC-RR (Algal Science Inc., 中国台湾), 分子量为 1038.2, 分子式为 $\text{C}_{49}\text{H}_{75}\text{N}_{13}\text{O}_{12}$ (图 1), 纯度 >95%, 溶解度 >1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\log K_{\text{OW}}$ 值为 -1.09; 甲醇、乙腈均为色谱纯, 购自美国 Sigma; Sep-Pak C_{18} 固相萃取柱 (500 mg/6 mL, Waters, 美国); 其余试剂包括氯化钙、叠氮化钠、盐酸均为分析纯, 购自广州化学试剂厂; 实验用水为高纯水.

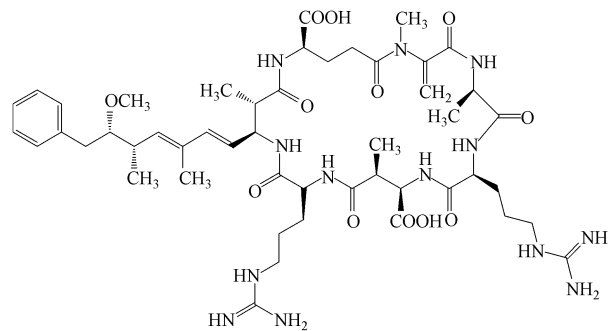


图 1 MC-RR 的化学结构

Fig.1 Structure of MC-RR

供试土壤 (水稻土、赤红壤、咸田土) 均为未受微囊藻毒素污染的表层农田土壤 (0~20 cm), 其中, 水稻土、赤红壤采自华南农业大学种植基地, 咸田土采自广州南沙区种植基地. 所采土壤经风干、粉碎、过 60 目筛后于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用. 土壤理化性质根据文献 (鲁如坤, 2000) 方法进行测定, 结果列于表 1.

表 1 供试农田土壤理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the tested agricultural soils

土壤	pH	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	砂粒	粉粒	粘粒	磷/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	钾/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	氮/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
水稻土	5.9	52.0	5.9%	44.8%	31.2%	1.0	19.5	1.5
赤红壤	6.2	12.0	28.0%	41.0%	30.0%	0.2	5.9	0.9
咸田土	5.7	15.0	24.0%	29.2%	46.8%	0.6	22.7	1.2

2.1.2 仪器 API 4000Q-TRAP 串联四极杆线性离子阱质谱仪 配 电 喷 雾 离 子 源 (ESI) (Applied Biosystems, 美国); 1100 液相色谱系统 (Agilent,

美国); VERTEX70 傅里叶转换红外光谱仪 (Bruker, 德国); 高速冷冻离心机 (HC-3081R, 中国); 固相萃取装置 (VisiprepTM-DL, 美国); 数控恒温水浴氮吹仪

(KL512J, 中国).

2.2 实验方法

2.2.1 吸附实验 根据 OECD guideline 106 进行批平衡吸附实验(OECD, 2000), 研究 MC-RR 在土壤中的吸附动力学和热力学特征. 称取供试土样 2.000 g 置于 50 mL 的聚丙烯离心管中, 加入 10 mL 一定浓度的 MC-RR 溶液, 溶液含 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 (平衡溶液离子浓度) 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 (抑制微生物), 进行恒温 ($(25\pm 1)^\circ\text{C}$) 振荡 ($200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 以 $8000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液, 测定其 MC-RR 浓度. 研究吸附动力学特征时, MC-RR 初始浓度设定为 $400 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 25°C , 分别于 0.5、1、4、6、8、12、16、24 h 采样, 测定其上清液中 MC-RR 浓度, 并根据吸附前后上清液 MC-RR 浓度差计算土壤 MC-RR 吸附量. 研究热力学特征时, MC-RR 初始浓度分别为 10、25、50、200、 $400 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 振荡时间为 24 h (根据动力学研究, 该振荡时间可达到土壤对 MC-RR 的吸附平衡), 分别研究不同温度条件下 (15°C 、 25°C 、 35°C) 供试土壤对 MC-RR 的吸附等温线. 以上各浓度处理均设置 3 个平行.

2.2.2 MC-RR 的测定方法 取上清液过 C_{18} 固相萃取小柱富集 (控制流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 用 10 mL 高纯水洗脱小柱, 弃去洗脱液, 真空干燥后, 用 5 mL 酸化甲醇再次洗脱小柱后, 收集洗脱液, 以氮气浓缩至近干, 用色谱纯甲醇定容为 1 mL, 过 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, 于 4°C 下保存备测. 采用 API 4000Q-TRAP 串联四极杆线性离子阱质谱仪测定 MC-RR 浓度, 测定过程中用 Agilent Eclipse Plus C18 柱 ($150 \text{ mm}\times 2.1 \text{ mm}, 5 \text{ }\mu\text{m}$) 进行色谱分离, 进样量为 $5 \text{ }\mu\text{L}$. 质谱分析采用正离子扫描, 多离子反应检测 (MRM) 模式. 上述条件下, MC-RR 的保留时间为 5.22 min. 为控制实验质量, 每测定 6 个样品间隔设置空白样、样品平行样、样品加标样, 空白样中均未检出 MC-RR, 平行样标准偏差低于 10%, 样品加标回收率为 85%~90%. 实验过程中 MC-RR 的检出限量 (LOQ) 为 $0.25 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 质量平衡率为 90%~95%, 吸附率为 30%~99%.

2.2.3 傅立叶转换红外光谱分析 采用 KBr 压片技术制片 (土样与 KBr 的质量比为 1.5:300), 设定扫描波数范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描分辨率为 4 cm^{-1} , 进行傅立叶转换红外光谱扫描.

2.3 数据分析

分别采用 Excel2007 进行数据统计, Origin8.0

进行图形绘制和数据拟合, SPSS16.0 进行相关性分析.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 吸附动力学研究

3 种供试土壤对 MC-RR ($400 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 25°C) 的吸附在 4 h 内达到平衡, 其吸附过程均满足拟二级动力学方程 (式 (1)) ($R^2>0.994$).

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (1)$$

式中, t 为反应时间 (h), q_t 为 t 时刻吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e 为平衡吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), k_2 为二级动力学吸附速率常数 ($\text{min}\cdot\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 根据拟二级动力学方程拟合结果, 由图 2a 可知, 3 种土壤对 MC-RR 吸附平衡量大小顺序为: 咸田土 ($1.15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) > 赤红壤 ($0.99 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) > 水稻土 ($0.66 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

为进一步研究 MC-RR 在 3 种土壤中的吸附动力学机理, 分别采用颗粒内扩散方程 (式 (2)) 及 Boyd 方程 (式 (3)) 进行拟合分析.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (2)$$

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - q_t/q_e) \quad (3)$$

式中, k_p 为颗粒内扩散速率常数 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$), C 为常数 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), B_t 为 q_t/q_e (文中该比值均大于 0.85) 的函数; 若式 (2) 拟合方程为线性且过原点, 则颗粒内扩散过程是吸附的唯一速率控制过程, 若不过原点, 则吸附涉及颗粒内扩散过程但该过程并非唯一控速过程 (Lian *et al.*, 2014); 若式 (3) 拟合方程为线性且过原点, 则颗粒扩散过程是吸附的主要控速过程, 若不过原点, 则液膜扩散过程是吸附的主要控速过程 (Lizethly *et al.*, 2013). 拟合结果显示, MC-RR 在 3 种土壤中的颗粒内扩散方程和 Boyd 方程的拟合曲线均呈线性且不过原点 (图 2b, 2c), 表明 MC-RR 的吸附过程同时涉及颗粒内扩散和液膜扩散过程, 且后者为主要控速过程.

3.2 吸附热力学研究

不同温度下 (15°C 、 25°C 、 35°C) 3 种土壤对 MC-RR 的吸附等温线 (图 3) 均满足 Langmuir 方程 (式 (4)) ($R^2>0.827$), 表明 MC-RR 在 3 种土壤中的吸附过程可能为单分子层吸附 (Shao *et al.*, 2014).

$$q_e = q_m \times C_e / (1/K_L + C_e) \quad (4)$$

式中, C_e 为溶液中 MC-RR 的吸附平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_m 为最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_L 为表面吸附强度系数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$). 在 C_e 较低时, 可用最大吸附量与吸附强度系数之积 ($K_L \cdot q_m$, $\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) 评价土壤对

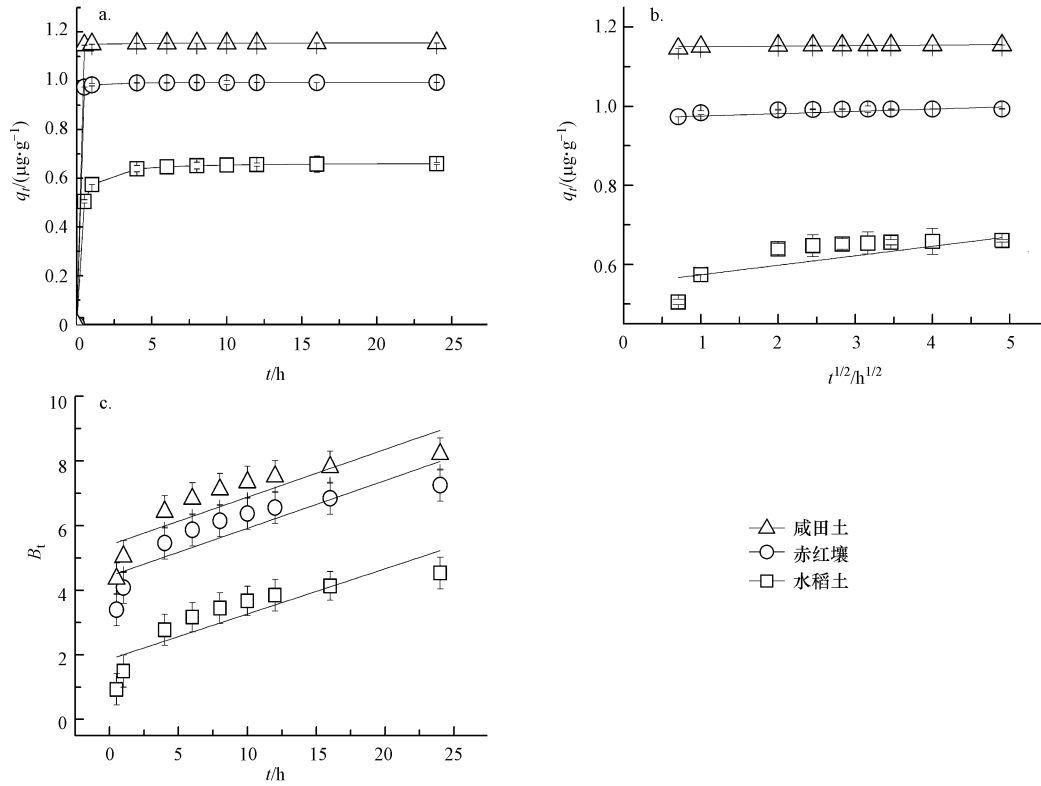


图2 MC-RR 在 3 种土壤中的吸附动力学特征 (a. 土壤吸附量随时间的变化曲线 b. 颗粒内扩散方程拟合曲线 c. Boyd 方程拟合曲线)
 Fig.2 Sorption kinetics of MC-RR in the agricultural soils (a. sorption amounts with time b. the fitting curves based on the intraparticle diffusion model c. the fitting curves based on the Boyd model)

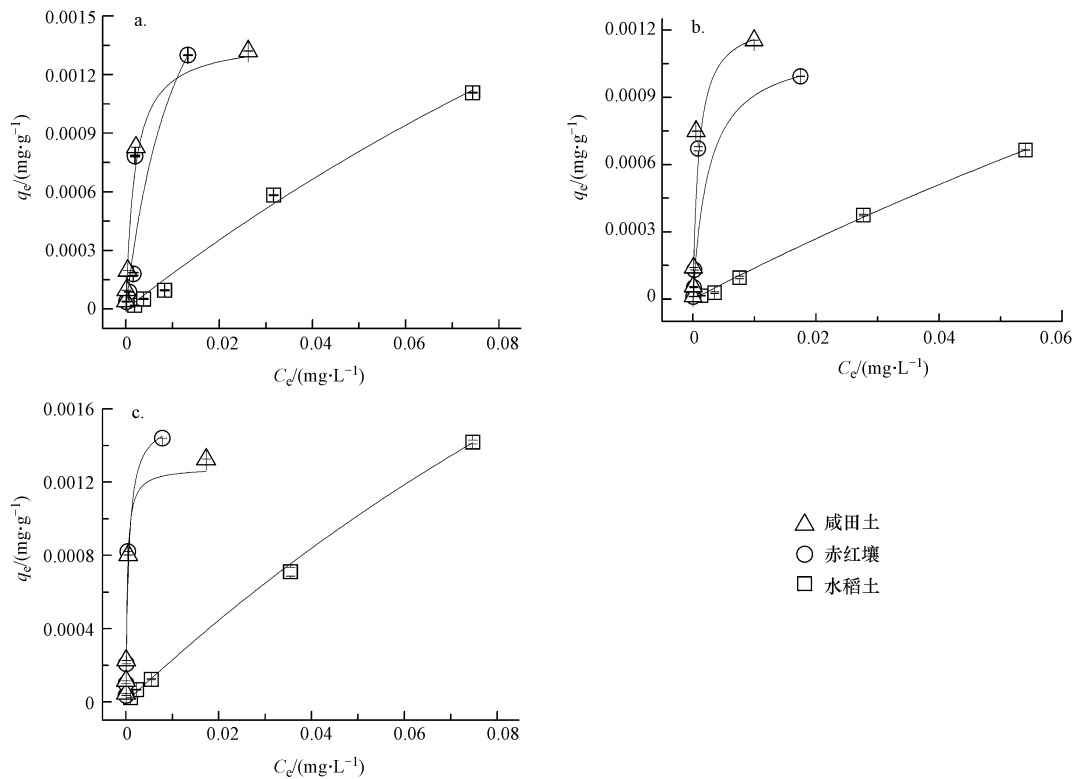


图3 MC-RR 在 3 种土壤中 Langmuir 方程拟合等温线 (a. 15 °C, b. 25 °C, c. 35 °C)
 Fig.3 Langmuir sorption isotherm of MC-RR in the soils under different temperature (a. 15 °C, b. 25 °C, c. 35 °C)

MC-RR 的吸附性能,该值越大,越有利于 MC-RR 吸附(Wu *et al.*, 2011).对水稻土而言,其吸附 MC-RR 的 $K_L \cdot q_m$ 值随温度升高而减小,而对于赤红壤和咸田土而言,其 $K_L \cdot q_m$ 值随温度升高而增大,指示温度降低有利于 MC-RR 在水稻土中的吸附,而温度升高有利于 MC-RR 在赤红壤和咸田土中的吸附.根据 Langmuir 拟合方程并由式(5)、(6)、(7)计算吉布斯自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)及熵变(ΔS).

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

$$\ln K_L = -\Delta H / RT + \Delta S / R \quad (7)$$

式中, R 为摩尔气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度(K).计算结果如表2所示,不同温度下3种土壤吸附 MC-RR 的 ΔG 值均小于零,且 ΔS 均大于零,指示 MC-RR 在3种土壤中的吸附均为熵增的

自发过程(Lei *et al.*, 2013).不同的是,水稻土吸附 MC-RR 的 ΔH 值小于零,而赤红壤和咸田土吸附 MC-RR 的 ΔH 值大于零,表明 MC-RR 在水稻土中的吸附过程为放热反应,而在赤红壤和咸田土中的吸附过程为吸热反应(Wu *et al.*, 2011),这就解释了水稻土对 MC-RR 的吸附能力随温度增加而降低,而赤红壤和咸田土对 MC-RR 的吸附能力随温度增加而升高.同时,由于水稻土吸附 MC-RR 的 ΔH 绝对值小于 $40.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而赤红壤和咸田土吸附 MC-RR 的 ΔH 绝对值大于 $40.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明 MC-RR 在水稻土中的吸附为氢键作用力介导的物理吸附过程,而 MC-RR 在赤红壤和咸田土中的吸附为官能团相互作用介导的化学吸附过程(DiVincenzo *et al.*, 2001).

表2 三种土壤中 MC-RR 的吸附热力学参数

Table 2 Sorption thermodynamic parameters of MC-RR in three agricultural soils

土壤	温度/℃	$K_L /$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L \cdot q_m /$ ($\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$\Delta G /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
水稻土	15	3.98	0.0049	0.0194	0.991	-36.50	16.31	
	25	2.58	0.0055	0.0141	0.997	-36.69	16.42	-31.79
	35	1.68	0.0038	0.0064	0.999	-36.82	16.31	
赤红壤	15	187.00	0.0018	0.3341	0.827	-45.72	473.12	
	25	1135.25	0.0011	1.2147	0.917	-51.78	477.57	90.61
	35	2151.25	0.0016	3.3344	0.976	-55.15	473.02	
咸田土	15	597.90	0.0014	0.8430	0.994	-48.51	362.98	
	25	2272.67	0.0012	2.7958	0.971	-53.54	367.70	56.09
	35	2697.45	0.0014	3.6685	0.998	-55.73	362.87	

注:各热力学参数的偏差在其均值的10%以内.

为进一步查明吸附过程中土壤表面官能团与 MC-RR 的相互作用,研究了3种土壤吸附 MC-RR ($400 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) 的红外光谱图(图4),结果表明,吸附 MC-RR 后,赤红壤红外光谱图中烷烃类化合物— CH_3 不对称伸缩振动峰(2976 cm^{-1})和 $=\text{CH}_2$ 对称伸缩振动峰(2880 cm^{-1})显著增强,而咸田土红外光谱图中— CH_3 不对称伸缩振动峰(2976 cm^{-1})与— NO_2 不对称伸缩振动峰(1530 cm^{-1})显著减弱,表明吸附过程中 MC-RR 可能与赤红壤和咸田土中的烷烃类化合物及硝基化合物发生反应,形成化学吸附(张超群等, 2007).与此不同的是,吸附 MC-RR 后,水稻土红外光谱图无明显变化,这进一步说明水稻土对 MC-RR 的吸附主要为物理吸附.

3.3 土壤有机碳分配系数(K_{oc})

土壤有机碳分配系数(K_{oc})是评价土壤吸附污染物的重要参数(王雄科等, 2015),其值可由式(8)计算,该值越大,表明土壤对污染物的吸附能力越强.

$$K_{oc} = [q_e / (C_e \times [\text{OM}])] \times 1.724 \times 1000 \quad (8)$$

式中, K_{oc} 为土壤有机碳分配系数($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$), $[\text{OM}]$ 为有机质含量($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),1.724为土壤有机碳与其有机质的转换系数,1000为体积单位转换系数.

不同温度条件下,赤红壤和咸田土吸附 MC-RR 的 K_{oc} 值均大于水稻土的 K_{oc} 值.其中,水稻土、赤红壤咸田土在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 时其吸附 MC-RR 的 K_{oc} 值分别为 $325 \sim 611$ 、 $14034 \sim 57580$ 、 $5768 \sim 202641 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,其吸附 MC-RR 的 K_{oc} 值分别为 $266 \sim 448$ 、

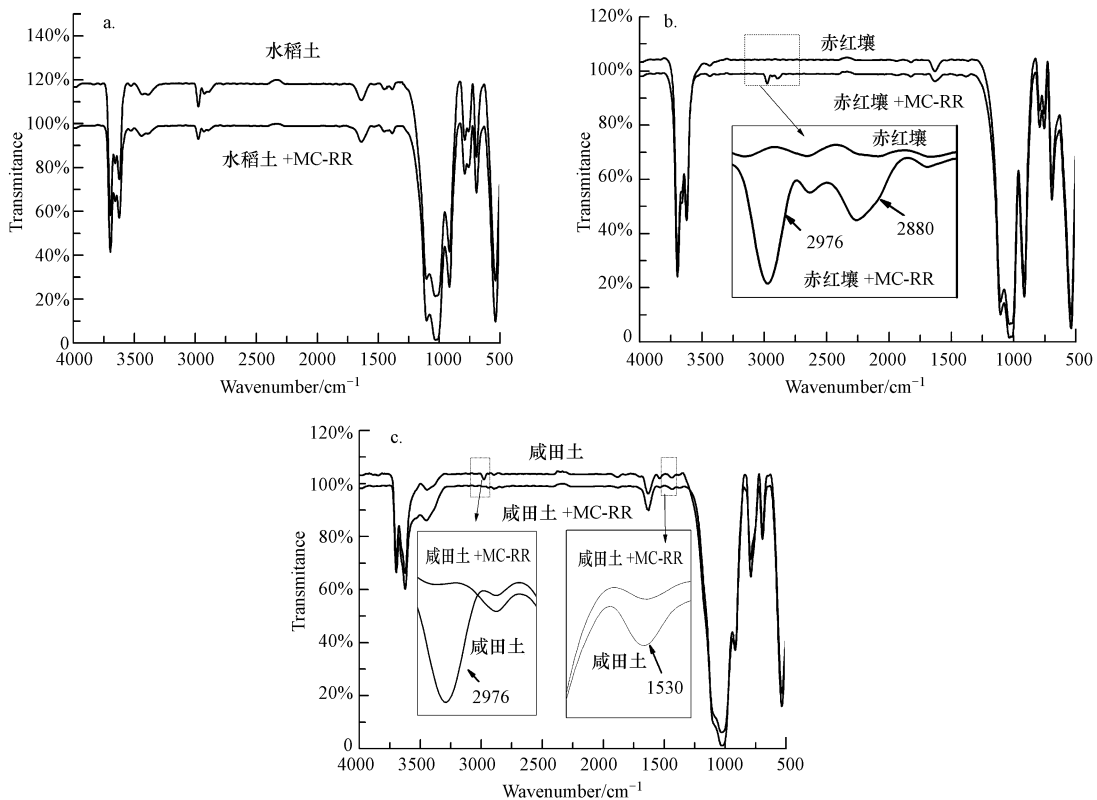


图 4 三种土壤吸附 MC-RR 的傅立叶变换红外光谱 (a. 水稻土, b. 赤红壤, c. 咸田土)

Fig.4 The FTIR spectra of the three agricultural soils with and without MC-RR (a. paddy soil, b. latosolic red soil, c. salted paddy soil)

8160~113828、13343~174327 mL·g⁻¹; 在 35 °C 时, 其吸附 MC-RR 的 K_{oc} 值分别为 629~933、26274~286837、8806~474618 mL·g⁻¹. 由于目前缺乏 MCs 的评价标准, 本文依据《化学农药环境安全评价试验准则》(GB31270.4—2014) 方法评价 MC-RR 在农田土壤中吸附能力. 该准则按 K_{oc} 值 (mL·g⁻¹) 的大小将污染物吸附性能分为 5 个等级, 即易吸附型 ($K_{oc} > 20000$), 较易吸附型 ($5000 < K_{oc} \leq 20000$), 中等吸附型 ($1000 < K_{oc} \leq 5000$), 较难吸附型 ($200 < K_{oc} \leq 1000$) 和难吸附型 ($K_{oc} \leq 200$). 可见, MC-RR 在赤红壤和咸田土中为易吸附型污染物, 在水稻土中为难吸附型污染物.

3.4 土壤理化性质对 MC-RR 吸附的影响

相关性分析显示, 不同温度 (15、25、35 °C) 条件下, 3 种土壤吸附 MC-RR 的 $K_L \cdot q_m$ 值和 K_{oc} 值 (以 10、50、200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例) 总体与土壤粘粒含量呈显著正相关关系, 而与土壤有机质含量呈显著负相关关系 (表 3, 4), 即土壤粘粒含量越高, 有机质含量越低, 对 MC-RR 的吸附能力越强. 粘粒矿物表面积较大, 其含量越高, 吸附活性位点越多, 从而有利于土壤吸附 MC-RR (Chen *et al.*, 2006), 因此, 土壤粘粒含

量与其吸附 MC-RR 能力呈正相关. 对于有机质而言, 由于 MC-RR 溶解度较高 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 而辛醇水分配系数较低 ($\log K_{ow} = -1.09$), 土壤有机质较高不利于其吸附. 同时, Wu 等 (2011) 研究发现, 当土壤或沉积物有机质含量小于 8.0% 时, 其与 MC-RR 发生竞争吸附, 从而抑制 MC-RR 的吸附, 且有机质含量越高抑制作用越强; 而当土壤或沉积物含量大于 8.0% 时, 其与 MC-RR 发生共吸附, 有机质含量越高, MC-RR 的吸附越强. 本文供试土壤有机质含量 (1.2%~5.2%) 均小于 8.0%, MC-RR 可与土壤有机质发生竞争吸附, 其吸附能力随有机质增多而减弱. 因此, 土壤有机质含量与其吸附 MC-RR 的能力呈负相关.

表 3 $K_L \cdot q_m$ 与供试土壤理化性质的相关性

Table 3 Correlations between $K_L \cdot q_m$ and soil physicochemical properties

	有机质	粘粒
$K_L \cdot q_m$ (15 °C)	-0.76 *	0.89 **
$K_L \cdot q_m$ (25 °C)	-0.78 *	0.87 **
$K_L \cdot q_m$ (35 °C)	-0.99 **	0.51

注: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

表 4 K_{oc} 与供试土壤理化性质的相关性Table 4 Correlations between K_{oc} and soil physicochemical properties

	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	有机质	粘粒
K_{oc} (15 °C)	10	-0.59	0.96 **
	50	-0.86 **	0.79 *
	200	-0.87 **	0.78 *
K_{oc} (25 °C)	10	-0.65	0.94 *
	50	-0.80 **	0.85 **
	200	-0.98 **	0.55
K_{oc} (35 °C)	10	-0.99 **	0.23
	50	-0.93 **	0.70 *
	200	-0.95 **	0.07

注: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

4 结论 (Conclusions)

1) 3 种农田土壤对 MC-RR 的吸附均在 4 h 内达到平衡, 吸附动力学均符合拟二级动力学方程, 液膜扩散是主要控速过程。

2) 水稻土吸附 MC-RR 主要为自发放热的物理吸附过程, 温度升高不利于其吸附; 赤红壤和咸田土吸附 MC-RR 主要为自发吸热的化学吸附过程, 温度升高有利于其吸附。

3) 土壤理化性质显著影响其对 MC-RR 的吸附能力, 粘粒矿物含量越高, 有机质含量越低, MC-RR 吸附能力越强。因此, MC-RR 在有机质含量较高的水稻土中难吸附, 而在有机质含量较低的赤红壤和粘粒含量较高的咸田土中易吸附。

责任作者简介: 李彦文 (1973—), 女, 高级工程师, 从事土壤有机污染与农产品安全方面的研究。E-mail: edou6033@163.com.

向奎 (1987—), 男, 博士, 从事土壤有机污染物环境行为与农产品安全研究。

参考文献 (References):

Cook C M, Vardaka E, Lanaras T. 2004. Toxic cyanobacteria in Greek freshwaters, 1987—2000: Occurrence, toxicity, and impacts in the Mediterranean region[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 32 (2): 107-124

Chen W, Jia Y L, Li E H, *et al.* 2012. Soil-based treatments of mechanically collected cyanobacterial blooms from Lake Taihu: Efficiencies and potential risks [J]. *Environmental Science and Technology*, 46: 13370-13376

Chen W, Song L R, Gan N Q, *et al.* 2006. Sorption, degradation and mobility of microcystins in Chinese agriculture soils: Risk

assessment for groundwater protection[J]. *Environmental Pollution*, 144(3): 752-758

Dörr F A, Pinto E, Soares R M, *et al.* 2010. Microcystins in South American aquatic ecosystems: Occurrence, toxicity and toxicological assays[J]. *Toxicon*, 56(7): 1247-1256

DiVincenzo J, Sparks D L. 2001. Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: evidence for different mechanisms [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40: 445-450

Dawson R M. 1998. The toxicology of microcystins [J]. *Toxicon*, 36(4): 953-962

Gurbuz F, Metcalf J S, Karahan A G, *et al.* 2009. Analysis of dissolved microcystins in surface water samples from Kovada Lake, Turkey [J]. *Science of the Total Environment*, 407(13): 4038-4046

国家农业部农药检定所. 2014. GB/T 31270.4-2014 化学农药环境安全评价试验准则: 第 4 部分: 土壤吸附/解吸试验[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局

Hernández J M, López-Rodas V, Costas E, *et al.* 2009. Microcystins from tap water could be a risk factor for liver and colorectal cancer: A risk intensified by global change [J]. *Medical Hypotheses*, 72(5): 539-540

Lei C, Hu Y Y, He M Z. 2013. Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 219: 361-370

Lizethly C J, Jorge R B, Joselyn P R, *et al.* 2013. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 261: 602-613

Lian L L, Cao X L, Wu Y Q, *et al.* 2014. A green synthesis of magnetic bentonite material and its application for removal of microcystin-LR in water [J]. *Applied Surface Science*, 289: 245-151

鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社

Lee T, Chen Y, Chou H, *et al.* 1998. First report of microcystins in Taiwan [J]. *Toxicon*, 36(2): 247-255

Li Y W, Zhan X J, Xiang L, *et al.* 2014. Analysis of trace microcystins in vegetables using solid-phase extraction followed by high performance liquid chromatography triple-quadrupole mass spectrometry [J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 62: 11831-11839

OECD. 2000. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Test Guideline 106: Adsorption/Desorption Using a Batch Equilibrium Method [M]. Paris: Revised Draft Document OECD.1-45.

Shao J H, Gu J D, Peng L, *et al.* 2014. Modification of cyanobacterial bloom-derived biomass using potassium permanganate enhanced the removal of microcystins and adsorption capacity toward cadmium (II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 272: 83-88

Song L R, Chen W, Peng L, *et al.* 2007. Distribution and bioaccumulation

- of microcystins in water columns: A systematic investigation into the environmental fate and the risks associated with microcystins in Meiliang Bay, Lake Taihu [J]. *Water Research*, 41 (13) :2853-2864
- Wirsing B, Hoffmann L. 1998. First report on the identification of microcystin in a water bloom collected in Belgium [J]. *Systematic & Applied Microbiology*, 21(1) :23-27
- 王雄科, 向垒, 郑美洁, 等. 2015. 季胺盐化合物在水稻土中的吸附与淋溶行为 [J]. *农业环境科学学报*, 34(6) :1115-1120
- Wu X Q, Xiao B D, Li R H, *et al.* 2011. Mechanisms and factors affecting sorption of microcystins onto natural sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 45:2641-2647
- Xu C, Chen J A, Huang Y J, *et al.* 2010. Identification of microcystins contamination in surface water samples from the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180(1/4) : 77-86
- 张超群, 姜秀民, 黄庠永, 等. 2007. 煤焦吸附 NO 特性与红外光谱分析 [J]. *化工学报*, 58(3) :581-586
- 张旭, 向垒, 莫测辉, 等. 2014. 喹诺酮类抗生素在土壤中的迁移行为及影响因素研究 [J]. *农业环境科学学报*, 33(7) :1345-1350
- Zhang X, Xie P, Hao L, *et al.* 2006. Effects of the phytoplanktivorous silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) on plankton and the hepatotoxic microcystins in an enclosure experiment in a eutrophic lake, Lake Shichahai in Beijing [J]. *Aquaculture*, 257 (1/4) : 173-186
- 詹晓静, 向垒, 邓哲深, 等. 2015. 农田土壤中微囊藻毒素污染特征及风险评价 [J]. *中国环境科学*, 35(7) : 2129-2136