

阿特拉津对绿麦隆吸附-解吸作用的影响

高敏苓^{1,2}, 宋文华¹, 戴树桂²

(1.天津工业大学材料科学与化学工程学院, 天津 300387; 2.南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要:采用批平衡实验,研究绿麦隆在单一及复合污染体系中的吸附-解吸行为。结果表明,无论是单一体系还是复合体系,吸附等温线均可用 Freundlich 模型进行良好的拟合。随着阿特拉津浓度的增加,土壤对绿麦隆的吸附作用降低,表明绿麦隆和阿特拉津之间存在竞争吸附,这可能与土壤的有机质类型和绿麦隆、阿特拉津的性质、结构有关。解吸实验表明,随着阿特拉津的浓度增加,绿麦隆的解吸作用增加。吸附过程的拟合指数 n 值大于解吸过程的对应值,即绿麦隆在不同体系中的解吸作用均存在一定的滞后性。应用 Freundlich 解吸等温线参数对吸附-解吸等温线的滞后作用进行量化,CT、(CT+0.5AT)、(CT+1AT)和 (CT+2AT)处理解吸等温线的滞后系数 ω 分别为 165.200, 146.132, 94.534 和 85.945,即随阿特拉津浓度增加,绿麦隆解吸等温线的滞后性降低。

关键词:绿麦隆;复合污染;吸附;解吸;滞后性

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)05-1025-07

Effect of Atrazine on the Chlorotoluron Adsorption and Desorption in Soil

GAO Min-ling^{1,2}, SONG Wen-hua¹, DAI Shu-gui²

(1.College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2.College of Environmental Science and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Batch experiments were carried out to investigate the adsorption-desorption behaviour of chlorotoluron in soil systems with chlorotoluron alone or in combination with atrazine. The results showed that the adsorption of chlorotoluron in different systems could be well fitted by Freundlich equation. The adsorption capacity of chlorotoluron decreased with the increasing concentration of atrazine, indicating the competitive adsorption occurred between the two chemicals. Types of soil organic matter, characteristics and structure of chlorotoluron and atrazine were likely factors influencing the adsorption process. Sorption occurred possibly by a partition mechanism and a hole-filling mechanism. The desorption of chlorotoluron increased with the increasing concentration of atrazine. The fitted n values in the Freundlich equations corresponding to the sorption stage were larger than those corresponding to the subsequent desorption stage, suggesting a significant hysteretic desorption of chlorotoluron in tested system. Freundlich parameters derived from desorption isotherms could quantify the hysteresis between desorption and adsorption isotherms. Hysteresis coefficient, ω , was applicable only for the traditional desorption isotherms. The ω values were 165.200, 146.132, 94.534 and 85.945 in CT, (CT+0.5AT), (CT+1AT) and (CT+2AT) treatments, respectively. The results showed that the hysteretic desorption of chlorotoluron decreased in tested system as the concentration of atrazine increased. The study of competitive sorption between chlorotoluron and atrazine will help to understand the adsorption/desorption mechanisms of herbicides in combined systems.

Keywords: chlorotoluron; multiple-systems; adsorption; desorption; hysteretic

在以往的研究中,多以单一有机污染物作为主要研究对象。但是,在实际环境中通常是多种污染物同

时共存。当多种化学物质共存时,农药在土壤中的化学行为如吸附、解吸、降解和淋溶等将不同于其单独存在时的行为。目前,化学物质复合污染在多介质体系中的环境行为倍受关注。

吸附-解吸作用是影响有毒有害污染物环境行为的重要过程之一。研究表明,有毒有机污染物同时存在于土壤或沉积物中,吸附作用小于其单独存在时的吸附作用,这种现象称为竞争吸附^[1]。以往的研究表

收稿日期:2009-03-23

基金项目:国家自然科学基金资助重点项目(29837170);国家重点基础研究发展计划(“973”计划)资助项目(2008CB417202)

作者简介:高敏苓(1976—),女,讲师,主要从事环境化学方面的研究。

E-mail:gaominling@yahoo.com.cn

通讯联系人:宋文华 E-mail:sw9316@yahoo.com.cn

明,疏水性有机污染物间的竞争吸附是土壤“刚性”有机质起主要作用,吸附剂与吸附剂之间的竞争行为与共存有毒有机污染物的物理化学性质有关^[2-3],且有机物分子结构和物化性质越接近其竞争效应越明显。Yu 等^[4]研究表明,乙炔雌二醇与菲、萘之间存在竞争吸附作用,即疏水性有机物影响乙炔雌二醇在水体中的归宿和迁移。Yang 等^[5]考察了芘、菲和萘在多臂碳纳米管上的竞争吸附行为。研究结果表明,3 种有机物在多臂碳纳米管上存在竞争吸附作用,这种现象与主要污染物和共存污染物的浓度有关,但其竞争吸附行为不能运用孔填充或分配吸附的机制得到有效的解释。因此,复合污染的吸附行为研究有助于解释竞争吸附的原因和机制。

绿麦隆(chlorotoluron)是瑞士汽巴嘉基公司于 1969 年研制的一种麦田除草剂,可防除看麦娘、早熟禾、野燕麦、繁缕、牛繁缕、雀舌草马齿苋等一年生禾本科、莎草科和大多数阔叶杂草。阿特拉津(又名莠去津)是选择性内吸传导型苗前、苗后除草剂,可用作玉米、高粱、小麦等大田,葡萄、凤梨等果园芽前和芽后选择性除草剂,对防除野燕麦、看麦娘、莎草等杂草有良好效果。在实际农业生产中,绿麦隆与阿特拉津混合施用可提高其除草效果。如庄占兴等^[6]研究了 25% 绿麦隆可湿性粉剂与 50% 阿特拉津可湿性粉剂混合施用的除草效果。结果表明,两种农药 1:1 混合后,在玉米播后苗前施用,对于一年生各类杂草均有较好的防治作用,对玉米具有明显的增产保收作用,并对后茬作物安全。此外,徐建等^[7]和刘嫦娥等^[8]以绿麦隆和阿特拉津为研究对象,分别采用滤纸接触法和土壤接触法探讨了其复合污染对土壤生物——蚯蚓的毒理学效应。结果表明,绿麦隆和阿特拉津的复合污染对蚯蚓的毒性具有明显的协同作用,而这种协同作用与污染物的浓度有关。穆洪等^[9-10]以灌胃的方式将小鼠染毒,考察了绿麦隆和阿特拉津复合污染对小鼠体重、血红蛋白、睾丸及主要脏器的病理学变化等的影响,结果表明此两种农药的复合毒性效应表现为协同作用。还有研究表明,绿麦隆和阿特拉津同时存在于土壤中,随阿特拉津浓度的变化,绿麦隆的降解及淋溶行为发生改变,且与阿特拉津的浓度等有关^[11]。目前,对绿麦隆和阿特拉津复合污染的生物毒理学效应和环境毒理学研究均取得了一定进展,但对于二者在土壤中吸附、解吸行为的研究鲜有报道。基于以上情况,本文以绿麦隆为典型污染物,研究阿特拉津存在时对其在土壤上的吸附-解吸行为的影响,以期农

药复合污染机制研究提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

高效液相色谱仪:Agilent 1100 HPLC;THZ-82 型气浴恒温振荡器:江苏省金坛市医疗仪器厂;TDL-5-A 型低速台式大容量离心机:上海安亭科学仪器厂;电子天平:AL-204,Mettler-Toledo Group。

1.1.2 化学试剂

色谱纯甲醇,廊坊兴科化工有限公司;叠氮化钠(分析级),北京市昌平区新兴化工厂;绿麦隆原药(纯度为 97%),江苏快达农化股份有限公司提供;阿特拉津原药(纯度为 97.5%),浙江省长兴中山化工有限公司提供。两种农药的物理化学性质和结构式分别见表 1 和图 1。

表 1 阿特拉津和绿麦隆部分理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of the herbicides

名称	分子量	$\lg K_{ow}$	pKa	20 °C 水溶性/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
阿特拉津 ^[12]	215.7	2.7	1.7	30.0
绿麦隆 ^[13]	212.7	2.46	非离子	70.0

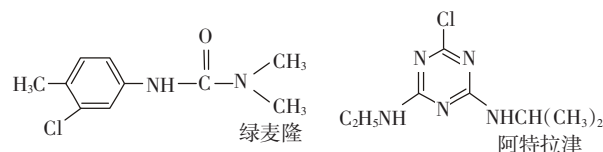


图 1 绿麦隆和阿特拉津的结构式

Figure 1 The structure of chlorotoluron and atrazine

1.1.3 农药溶液的制备

准确称取一定量的绿麦隆和阿特拉津,分别溶于甲醇(色谱级)中配制成浓度为 $1\,000\,\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的绿麦隆和阿特拉津储备液。吸附实验前,依需要用 $0.01\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 将储备液稀释成不同浓度的阿特拉津、绿麦隆溶液备用。为消除实验误差,本研究所有体系中甲醇含量均为 0.2%(体积)。研究表明,农药溶液中甲醇含量小于 0.25%(体积)不会影响吸附实验^[14]。

1.1.4 供试土壤

采自于天津市西青区大柳滩,采样深度为 0~30 cm,该地区无施用农药的历史。土壤风干后,过 2 mm 筛。土壤 pH 为 8.09,有机质含量为 $17.5\,\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,砂粒、粉粒和粘粒的含量分别为 10.78%、50.29%和 38.69%。

1.1.5 绿麦隆的定量分析

1.1.5.1 色谱分析条件

色谱柱为 3.9×150 mm (Symmetry Shield™ RP 5 μm), 甲醇:水:冰乙酸=60:40:0.1 (V:V:V) 为流动相, 流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样体积 $20\text{ }\mu\text{L}$, 检测器为紫外检测器, 工作波长为 245 nm 。

1.1.5.2 标准曲线绘制

精确称取一定量的绿麦隆于 100 mL 容量瓶中, 用色谱甲醇定容。再用色谱甲醇依次稀释数倍, 浓度范围 $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。以绿麦隆浓度为横坐标, 相应的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。经一元线性回归分析, 标准曲线方程为 $Y=0.0102x-0.0188$, 相关系数达到 $R^2=0.9996$, 最小检出量为 0.2 ng 。HPLC 检测方法回收率为 $99.09\%\sim 100.8\%$, 方法精度的标准偏差小于 3% , 变异系数小于 5% 。

1.2 实验方法

1.2.1 绿麦隆单一和复合条件下的吸附动力学

绿麦隆单体系吸附动力学: 称取风干土样 ($<2\text{ mm}$ 筛) 5.000 g 置于 50 mL 离心管中, 按水土比 $2:1$ 加入 10 mL 浓度为 $1.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 绿麦隆溶液。实验设灭菌 ($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 以抑制微生物的活动) 与未灭菌处理。加塞后将其置于气浴恒温振荡器上 ($23\pm 2^\circ\text{C}$), 在避光条件下进行吸附动力学实验, 定时取样 ($0\text{ min}, 5\text{ min}, 20\text{ min}, 1\text{ h}, 2\text{ h}, 4\text{ h}, 6\text{ h}, 8\text{ h}, 10\text{ h}, 12\text{ h}, 24\text{ h}, 48\text{ h}, 72\text{ h}, 96\text{ h}, 144\text{ h}, 192\text{ h}, 288\text{ h}, 360\text{ h}$)。样品于 5000 g 下离心 15 min , 上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水性滤膜过滤后, HPLC 测定。

绿麦隆、阿特拉津复合体系吸附动力学: 称取风干土样 ($<2\text{ mm}$ 筛) 5.000 g 于 50 mL 离心管中, 按水土比 $2:1$ 加入 10 mL 含有绿麦隆和阿特拉津的 CaCl_2 水溶液, 其浓度分别为 $1.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $1.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 同时设灭菌 ($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 以抑制微生物的活动) 与未灭菌处理, 其吸附实验条件及测定方法同绿麦隆单体系动力学研究。

1.2.2 等温吸附实验

称风干土样 5.000 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 不同浓度的绿麦隆和阿特拉津的 CaCl_2 水溶液, 使得溶液中绿麦隆和阿特拉津的初始浓度分别为 $0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0, 0.5, 1.0, 2.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。试管密封后将其置于气浴恒温振荡器上 ($23\pm 2^\circ\text{C}$), 在避光条件下进行吸附实验。样品用 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 灭菌^[15-17], 24 h 后取样, 样品在 5000 g 下离心 15 min , 上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水性滤膜过滤后, HPLC 测定。

1.2.3 解吸实验

用与上清液等体积的灭菌 CaCl_2 代替上清液, 样品在避光条件下于气浴恒温振荡器上 ($23\pm 2^\circ\text{C}$) 进行解吸实验, 24 h 后取样, 样品于 5000 g 下离心 15 min 。解吸 5 次, 合并上清液, 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, HPLC 测定。

以上实验设 3 次重复, 以不加土壤振荡为空白以消除离心管壁对除草剂的吸附误差。

1.3 数据分析

采用线性模型和 Freundlich 模型来描述土壤吸附浓度与溶液平衡浓度的关系, 模型如下:

$$C_s = K_d C_e \quad (1)$$

$$C_s = K_f C_e^n \quad (2)$$

其中, C_s 代表平衡时固相中除草剂的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_e 代表平衡时液相中除草剂的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_d 是吸附质的线性分配系数, K_f 是 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数, n 是用来指示等温线吸附特征的常数, $n=1$ 即为线性吸附等温线, $n\neq 1$ 为非线性吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

绿麦隆在土壤上的吸附量随时间的变化如图 2 和图 3 所示。从图 2 可以看出, 在灭菌和非灭菌条件下, 绿麦隆在溶液中的含量均呈现先降低后平稳的趋势, 即其在土壤上的吸附动力学曲线在 8 h 后趋于稳定, 24 h 内基本达到平衡。由此可以看出, 绿麦隆在土壤上的吸附分为快吸附和慢吸附两个阶段。快吸附是

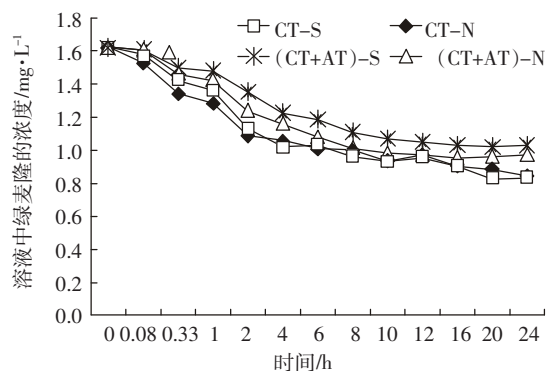


图2 24 h内绿麦隆不同体系中的吸附动力学曲线

Figure 2 Adsorption kinetic curves of chlorotoluron in different systems in 24 h

AT: 阿特拉津; CT: 绿麦隆; S: 灭菌处理; N: 未灭菌处理; 下同。

(AT: atrazine; CT: chlorotoluron; S: sterilized; N: non-sterilized; The same as follows)

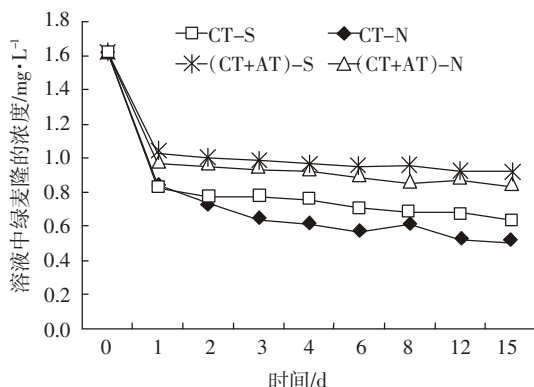


图3 15 d内绿麦隆在不同体系中的吸附动力学曲线

Figure 3 Adsorption kinetic curves of chlorotoluron in different systems in 15 days

一种表面吸附,一般在几分钟到几小时内完成;而慢吸附阶段是污染物分子向土壤有机质和土壤矿物颗粒内的小孔隙缓慢分配的过程,一般需要几个星期或是几个月甚至更长的时间才能完成。

由图3可以看出,灭菌处理中绿麦隆的含量在吸附实验的第1 d至第15 d内基本保持不变,说明绿麦隆在土壤中的吸附作用在24 h内达到平衡,所以选择24 h为吸附平衡时间。由图中还可以看出,无论是单体系(第1 d除外)还是复合体系,灭菌处理溶液中绿麦隆的含量明显高于未灭菌处理($P<0.05$),说明在未灭菌处理体系中,存在微生物降解作用。此外,吸附实验第1 d,单体系灭菌与未灭菌处理溶液中绿麦隆含量差异很小,这可能是由于风干土样需要与溶液接触一段时间,微生物活性才会被激发,且随时间延长处理间差异明显,到微生物达最大活性后差异保持不变。所以吸附、解吸实验均采用灭菌处理,以消除微生物降解作用对实验的影响。

2.2 阿特拉津对绿麦隆吸附作用的影响

阿特拉津对绿麦隆吸附数据的影响用线性方程和 Freundlich 方程分别进行了拟合,所得的方程参数

表2 阿特拉津对绿麦隆吸附等温线的线性吸附方程与 Freundlich 方程拟和结果比较

Table 2 Comparison of the Linear and Freundlich models for adsorption of chlorotoluron in soil

处理	Freundlich 模型			线性模型	
	K_f	n	R^2	K_d	R^2
CT	1.322	0.663	0.974	1.211	0.798
CT+0.5AT	0.949	0.859	0.988	0.895	0.967
CT+1AT	0.643	1.210	0.991	0.687	0.931
CT+2AT	0.228	1.958	0.996	0.408	0.842

值列于表2。由相关系数可知,线性方程和 Freundlich 方程都能很好地拟合吸附数据,但相比较而言, Freundlich 方程拟合得更好, n 值在 0.663~1.958 之间,也表明了土壤对绿麦隆的吸附存在不同程度的非线性。其中,阿特拉津浓度为 0~0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,绿麦隆土壤中的吸附经验常数 $n_{\text{ads}}>1$,属 S 型等温吸附线。而当阿特拉津浓度大于 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,绿麦隆土壤中的吸附经验常数 $n_{\text{ads}}<1$,属 L 型等温吸附线。

图4是绿麦隆在单一及复合污染条件下的吸附等温线。由图4可以看出,阿特拉津对绿麦隆在土壤中吸附作用随着阿特拉津浓度的增加而降低。这表明,阿特拉津和绿麦隆之间存在着竞争吸附作用。Xing 和 Pignatello^[18]把土壤有机质看作一个双模式模型吸附剂,其吸附方式由两种并存的机制组成:分配作用和吸附点理论。这种吸附模式表明,有机化合物可以被有机质的橡胶质区域或刚性区域吸收,当吸附作用主要发生在橡胶质区域中,表现为线性和非竞争性,即分配作用。在这个区域内主要是有机物分子与胡敏酸和富里酸发生反应。在刚性区域,分配作用和孔的填充同时发生,表现为竞争吸附作用。S 型吸附曲线产生原因通常认为这是由于水分子和农药分子在土壤表面吸附位点产生竞争所致^[19-20],在复合污染体系中,S 型吸附曲线的产生可能是由于水分子、阿特拉津与绿麦隆同时竞争吸附点位所致。

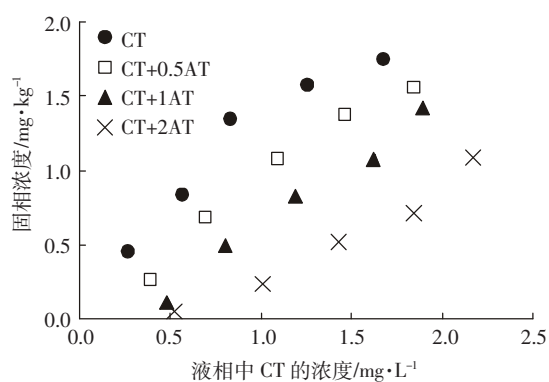


图4 阿特拉津对绿麦隆吸附作用的影响

Figure 4 The impact of atrazine on chlorotoluron adsorption in soil

化合物的吸附作用除了受土壤因素影响,还与化合物本身的性质有关。正辛醇-水分配系数(K_{ow})和溶解度(S)影响化合物在环境介质中的吸附作用。一些科研工作者^[21-22]研究了 K_{ow} , S 和吸附常数(K_{ac})之间的关系,并建立了相应的方程式:

$$\lg K_{ac} = 1.23 \lg K_{ow} - 0.40, r^2 = 0.989 \quad (3)$$

$$\lg K_{ac} = -0.77 \lg S + 4.53, r^2 = 0.999 \quad (4)$$

其中,公式(4)具有更好的相关性。由上述两式可以看出,对同一土壤而言,污染物的 $\lg K_{oc}$ 越大,吸附作用越强;污染物的水溶性越大,吸附作用就越弱。由表1可以看出,阿特拉津和绿麦隆在水中的溶解度分别为 30.0 和 70.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,将其代入公式(4),可以得出,在同一土壤中,土壤对阿特拉津的吸附作用大于绿麦隆。所以当阿特拉津与绿麦隆共存时存在竞争吸附作用,致使土壤对绿麦隆的吸附作用降低。这种现象与实验结果相一致。另外,从结构上分析,绿麦隆属于非离子型除草剂,极性较弱,它在土壤中可通过分子中的羰基氧和氨基氮两个位点,与土壤中可交换性阳离子以配位体相结合或与粘粒表面的电荷相互作用而被吸附,也可以通过范德华力与土壤中的有机质进行物理吸附^[13]。阿特拉津主要通过氨基氮和均三嗪氮原子与土壤中的阳离子发生配位,也可以通过范德华力与土壤中的有机质进行物理吸附。这可能是阿特拉津与绿麦隆发生竞争吸附的原因。

2.3 阿特拉津对绿麦隆解吸作用的影响及其滞后现象

图 5 是阿特拉津对绿麦隆解吸作用的影响。由图 5 可以看出,随着阿特拉津的浓度增加,绿麦隆的解吸作用增加。其 K_d 值分别为 2.033、2.110、3.022 和 3.989,表明当阿特拉津存在时,土壤与绿麦隆的结合力较弱,致使绿麦隆容易从土壤上解吸下来。

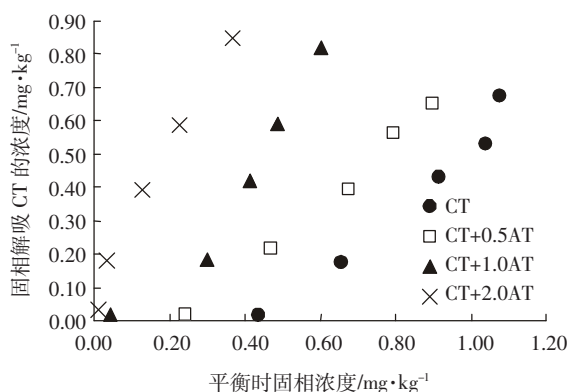


图 5 阿特拉津对绿麦隆解吸作用的影响

Figure 5 The impact of atrazine on chlorotoluron desorption in soil

农药吸附、解吸的滞后作用形成机理有多种假说。首先,农药与土壤之间的作用多属于动态的不可逆的慢过程,随着反应时间的增加,反应朝着不可逆的方向进行,使得正反应速率始终大于逆反应速率^[23]。绿麦隆在土壤中的解吸过程是非线性的,其在阿特拉津不同浓度处理中的解吸均存在一定的滞后

现象。滞后现象一般由吸附物的分解及吸附物与吸附剂之间的作用时间长导致的吸附物迁移引起的。在本吸附实验中进行了灭菌处理,所以导致绿麦隆滞后现象的原因可能是随着其土壤接触时间的延长,农药分子进入到土壤的微小空隙或与土壤离子紧密结合,而使其不易被解吸。其次,在农药反复解吸过程中,离心可能增加了绿麦隆解吸作用的滞后性。另外,在农药解吸过程中,土壤溶液组成的变化也可能对其吸附、解吸的滞后现象有一定的贡献。可溶性土壤有机碳(SSOC)的减少能增加土壤胶体对农药或除草剂吸附量^[23]。通常情况下,农药-土壤-溶液-SSOC 间可能形成以下动态平衡:



在农药的解吸过程中,使用等体积的无农药的 CaCl_2 溶液来代替吸附实验中的溶液,这一操作可能减少了土壤溶液中总的 SSOC 含量,使得平衡反应向左移动,也就是说,土壤吸附的绿麦隆增加,解吸的绿麦隆量相对减少,从而导致滞后现象的产生^[23]。

一般来说,农药的吸附、解吸作用存在不同程度的滞后现象。研究者为了表征吸附-解吸的滞后性,采用不同的滞后性指数。如基于吸附浓度的滞后性指数、基于 Freundlich 方程参数的滞后性指数、基于吸附-解吸等温线斜率的滞后性指数等以及热力学不可逆指数(TII)表征吸附-解吸的滞后性。Ma 等把滞后作用定义为吸附解吸等温线的最大差值^[24]。通过数学简化后可得滞后系数 ω 的表达式:

$$\omega = \left(\frac{n_{ads}}{n_{des}} - 1 \right) \times 100 \quad (5)$$

Cox 等把滞后作用定义为吸附解吸等温线参数 n 值的百分比,滞后系数 H 可用式(6)求得^[25]:

$$H = \frac{n_{des}}{n_{ads}} \quad (6)$$

式(5)和(6)中 n_{ads} 和 n_{des} 分别为吸附经验常数和解吸经验常数。

表 3 绿麦隆在土壤中解吸常数及滞后常数

Table 3 Freundlich parameters and hysteresis coefficients for the desorption of chlorotoluron

处理	Freundlich 模型			ω	H
	K_{fd}	n	R^2		
CT	2.033	0.250	0.959	165.200	37.707
CT+0.5AT	2.110	0.349	0.963	146.132	40.629
CT+1.0AT	3.022	0.761	0.988	94.534	51.405
CT+2.0AT	3.989	1.053	0.985	85.945	53.779

滞后系数 H 使用简便, 可用于传统解吸等温线和依时解吸等温线的滞后量化, 相比之下, 滞后系数 ω 只用于传统解吸等温线的滞后量化计算。

由表 3 可以看出, 不同处理中绿麦隆解吸作用滞后系数 ω 顺序为 $(CT) > (CT+0.5AT) > (CT+1.0AT) > (CT+2.0AT)$, 即随着体系中阿特拉津浓度增加, 绿麦隆在土壤中的滞后现象减弱。在吸附-解吸参数中, 当 n_{ads} 值大于 n_{des} 时, 表明除草剂在土壤中的吸附属于不可逆吸附^[26], 滞后系数(H)就是不可逆吸附程度的量化指标。当 $0.7 < H \leq 1.0$ 时, 意味着解吸速度和吸附速度相似, 其吸附和解吸等温线重合, 无滞后作用; 如果 $H < 0.7$ 时, 解吸速度小于吸附速度, 为正滞后作用; 当 $H > 1.0$ 时, 为负滞后作用^[27]。依据此分类标准, 本文所研究的绿麦隆解吸等温线的滞后作用皆为正滞后作用(H 均小于 70%)。

3 结论

(1) 绿麦隆在单一和复合污染体系中的吸附-解吸过程表现为非线性, 等温吸附线符合 Freundlich 模型。

(2) 在阿特拉津、绿麦隆二元复合体系中, 绿麦隆在土壤中的吸附作用均随阿特拉津浓度的增加而降低, 表明阿特拉津和绿麦隆之间存在着竞争吸附作用, 且竞争吸附与绿麦隆和阿特拉津的浓度、分子结构和物理化学性质有关。

(3) 拟合结果表明, 无论是单一污染还是复合污染体系, 绿麦隆的吸附-解吸过程均存在一定的滞后现象, 而且随着阿特拉津浓度的增加, 其滞后系数 ω 降低。

参考文献:

- [1] Yu Z, Xiao B, Huang W, et al. Sorption of steroid estrogens to soils and sediments[J]. *Environment Toxicology and Chemistry*, 2004, 23: 531-539.
- [2] Chen W, Kan A T, Fu G, et al. Factors affecting the release of hydrophobic organic contaminants from natural sediments [J]. *Environment Toxicology and Chemistry*, 2002, 19: 2401-2408.
- [3] Weber W J Jr, Kim S H, Johnson M D. Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption [J]. *Environment Science and Technology*, 2002, 36: 3625-3634.
- [4] Yu Z Q, Huang W L. Competitive sorption between 17 α -ethinyl estradiol and naphthalene/phenanthrene by sediments [J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39: 4878-4885.
- [5] Yang K, Wang X L, Zhu L Z, et al. Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environment Science and Technology*, 2006, 40: 5804-5810.
- [6] 庄占兴, 于庆利. 绿麦隆与莠去津混用防除玉米田杂草[J]. *农药*, 1996, 35(10): 41-42.
- [7] ZHUANG Zhan-Xing, YU Qing-Li. Experiment on the mixture of chlorotoluron and atrazine against weeds in corn field[J]. *Pesticides*, 1996, 35(10): 41-42.
- [8] 徐建, 张平, 穆洪, 等. 两种除草剂复合污染对蚯蚓的毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(5): 1188-1192.
- [9] XU Jian, ZHANG Ping, MU Hong, et al. Toxicity effect of combined contamination of two herbicides to earthworm[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5): 1188-1192.
- [10] 刘嫦娥, 段昌群, 王旭, 等. 阿特拉津和绿麦隆对赤子爱胜蚓组织抗氧化酶活性的影响[J]. *环境化学*, 2008, 27(4): 436-443.
- [11] LIU Chang-E, DUAN Chang-Qun, WANG Xu, et al. Effect of atrazine and chlorotoluron on antioxidant enzymes in earthworms (*Eisenia fetida*) [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(4): 436-443.
- [12] 穆洪, 张平, 杨圣婴, 等. 绿麦隆复合体系对小鼠睾丸组织的影响[J]. *中国临床药理学与治疗学*, 2006, 11(6): 673-676.
- [13] MU Hong, ZHANG Ping, YANG Sheng-Ying, et al. Effect of chlorotoluron system on the testis of mice[J]. *China Journal of Pharmacology Therapy*, 2006, 11(6): 673-676.
- [14] 穆洪, 张平, 徐建. 绿麦隆与阿特拉津对小鼠毒性作用[J]. *中国公共卫生*, 2006, 22(8): 990-991.
- [15] MU Hong, ZHANG Ping, XU Jian. Toxicity effect of chlorotoluron and atrazine on mice[J]. *China Journal of Public Health*, 2006, 22(8): 990-991.
- [16] Gao M L, Song Z G, Song W H, et al. Impact of atrazine on the degradation and leaching of chlorotoluron in soil[J]. *Research Journal of Biotechnology*, 2008, 3(3): 5-10.
- [17] Michal F, Xing B S, Kopinke F D, et al. Competitive sorption-desorption behavior of triazine herbicides with plant cuticular shechter[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2006, 54(20): 7761-7768.
- [18] 吴鑫. 可溶性有机物对绿麦隆环境行为的影响[D]. 南京: 南京农业大学硕士学位论文, 2003.
- [19] WU Xin. Effect of dissolved organic matter on behavior of chlorotoluron in environment[D]. Nanjing: The dissertation Submitted to Nanjing Agricultural University, 2003.
- [20] Wang X L, Sato T, Xing B S. Sorption and displacement of pyrene in soils and sediments[J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39(22): 8712-8718.
- [21] Frank C, Spurlock, James W Biggar. Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution[J]. *Environment Science and Technology*, 1994, 28: 996-1002.
- [22] Johnson M D, Huang W L, Water J Weber J R. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria[J]. *Environment Science and Technology*, 2001, 35: 1680-1687.
- [23] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds

- in glassy poly (VinylChloride) and soil organic matter[J]. *Environment Science and Technology*, 1997, 31(3): 792–799.
- [18] Calvet R. Adsorption of organic chemicals in soils[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1989, 83: 145–177.
- [19] Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N, et al. Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids[J]. *Journal of Chemical Society*, 1960: 3973–3993.
- [20] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents[J]. *Environment Science and Technology*, 1996, 30: 2432–2440.
- [21] Biggs G G. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol–water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor [J]. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 1981, 29: 1050–1059.
- [22] Brown D S, Flagg E W. Empirical prediction of organic pollutant sorption in natural sediments [J]. *Journal Environment Quality*, 1981, 10: 382–386.
- [23] 邓建才, 蒋 新, 王 芳, 等. 潮土中阿特拉津解吸滞后特征 [J]. 环境科学, 2005, 26(6): 138–142.
- DENG Jian-cai, JIANG Xin, WANG Fang, et al. Hysteretic characteristics of atrazine desorption from fluvo-aquic soil [J]. *Environment Science*, 2005, 26(6): 138–142.
- [24] Ma L, Southwick L M, Willis G H, et al. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption–desorption by a sharkey soil [J]. *Weed Science*, 1993, 41: 627–633.
- [25] Cox L, Koskinen W C, Yen P Y. Sorption–desorption of imidacloprid and its metabolites in soils [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45: 1468–1472.
- [26] Pusino A, Pinna M V, Gessa C. Azimsulfuron sorption–desorption on soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52: 3462–3466.
- [27] Barriuso E, Larid D A, Koskinen W C, et al. Atrazine desorption from smectites[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58: 1632–1638.