

氰(C_2N_2)在3种类型土壤中的吸附与消解动态

李保同^{1,2}, Ren Yonglin³, 曾鑫年²

(1. 江西农业大学农学院, 南昌 330045; 2. 华南农业大学农药与化学生物学教育部重点实验室, 广州 510642; 3. Cooperative Research Centre for National Plant Biosecurity, LPO Box 5012, Bruce, ACT 2617, Australia)

摘要: 氰(C_2N_2)是一种具有替代溴甲烷潜力的新熏蒸剂, 明确 C_2N_2 在3种类型土壤(沙质土、壤土和粘质土)中的吸附行为与消解动态对 C_2N_2 的安全应用与风险评估具有重要的意义。采用静态平衡法研究了 C_2N_2 在3种类型土壤中的吸附与挥发行, 采用溶剂顶空法测定了 C_2N_2 在3种类型土壤中的消解动态。结果表明, 土壤对 C_2N_2 具有较强的吸附能力, 熏蒸4 h, 85%以上的 C_2N_2 被土壤吸附, 熏蒸12 h, 98%以上的 C_2N_2 被土壤吸附, 其吸附强度为粘质土>壤土>沙质土。熏蒸期间 C_2N_2 在沙质土、壤土和粘质土配气瓶内消退较快, 熏蒸48 h的消退率分别为94.12%、96.70%和98.27%。同时, C_2N_2 在土壤中可快速转化产生 HCN, 熏蒸后1 h达到最大值, 其浓度为粘质土>壤土>沙质土, 而后快速下降。通风后 C_2N_2 及其转化产物 HCN 在土壤中易于挥发和消解, C_2N_2 和 HCN 在3种类型土壤中的挥发速率相近, 在沙质土、壤土和粘质土中 C_2N_2 的消解半衰期分别为15.82、14.56 h和12.43 h, HCN分别为17.52、20.82 h和24.27 h。

关键词: 氰(C_2N_2); 氰化氢(HCN); 吸附; 消解动态; 土壤

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)01-0075-06 doi:10.11654/jaes.2013.01.012

Adsorption and Degradation Dynamic of Cyanogen in Three Types of Soil

LI Bao-tong^{1,2}, REN Yong-lin³, ZENG Xin-nian²

(1. College of Agronomy, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology of the Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3 Cooperative Research Centre for National Plant Biosecurity, LPO Box 5012, Bruce, ACT 2617, Australia)

Abstract: Cyanogen(C_2N_2) is a new type of fumigant that has a potential to replace methyl bromide. So it is of important significance to ascertain the absorption behaviour and degradation dynamic of C_2N_2 in three types of soil (sand, loam and clay) for its safety application and risk assessment. Absorption and volatilization behaviour of C_2N_2 in three types of soil was investigated using the static equilibrium method. Degradation dynamics of C_2N_2 in three types of soil was determined using the solvent headspace method. Results showed that three types of soil had a very high C_2N_2 adsorption capacity with a rate being over 85% within 4 h of fumigation and over 98% within 12 h. The order of adsorption capacity was clay, loam and sand soil. The reduction rates of C_2N_2 in the headspace over three types of soil (sand, loam and clay) were very high within fumigation, 94.12%, 96.70% and 98.27% within 48 h of fumigation, respectively. The absorbed C_2N_2 could be quickly transformed into HCN. The concentration of HCN peaked within 1 h of fumigation in three types of soil, in which was highest in clay soil, medial in loam soil and lowest in sand soil, and quickly began to drop after 1 h of fumigation. Under the aeration condition, C_2N_2 and HCN transformed from C_2N_2 were easily volatilized and degraded in soil, and their volatilization rates in three types of soil were similar. The half lives of C_2N_2 in sand, loam and clay soil were 15.82 h, 14.56 h and 12.43 h, respectively, and the half lives of HCN were 17.52 h, 20.82 h and 24.27 h, respectively.

Keywords: cyanogen(C_2N_2); hydrogen cyanide(HCN); adsorption; degradation dynamics; soil

收稿日期:2012-07-28

基金项目:国家自然科学基金项目(30960081);江西省自然科学基金资助项目(20114BAB204010)

作者简介:李保同(1966—),男,江西崇仁人,博士,教授,主要从事农药残留分析研究。E-mail:libt66@163.com

熏蒸剂在使用过程中空气间的粒子数量随着时间的延长而下降,其消失速率可用于估计熏蒸剂的平均浓度及其范围。熏蒸剂对有害生物的试验浓度-时间值决定着处理的效果,明确熏蒸剂的吸附与持续时间是熏蒸技术应用的基础^[1]。熏蒸剂及其转化的有毒产物在土壤中的持续时间直接影响着残留的产生。因此,探明熏蒸剂及其转化的有毒产物在土壤中的行为和生态风险对熏蒸剂的安全性评价具有重要意义。氰(C₂N₂)在标准状况下是无色、易燃、略带苦杏仁气味的有毒气体^[2],其物理常数介于熏蒸剂溴甲烷和硫酰氟之间,澳大利亚联邦科学与工业组织(CSIRO)和堪培拉大学已联合将其开发为新熏蒸剂^[3]。Ren等报道用C₂N₂熏蒸可有效防治土壤中立枯丝核菌*Rhizoctonia solani*、疫霉菌*Phytophthora cryptogea*、腐霉菌*Pythium sulcatum*和白缘象甲*Graphognathus leucoloma*等病虫害,对肉蓯蓉、草莓等作物种子发芽和生长无不良影响^[4-6],具有替代溴甲烷用于土壤病虫害防治的潜力^[7]。李保同等报道了C₂N₂及其转化产物HCN在土壤中的残留分析方法^[8-9],Ren等研究发现C₂N₂在土壤中具有比溴甲烷(MeBr)更强的分散和穿透能力^[4],有关C₂N₂在不同类型土壤中的吸附与消解动态未见报道。本文以气相色谱(GC)为检测手段,采用静态平衡法研究了C₂N₂在土壤中吸附与挥发行,采用溶剂顶空法测定了C₂N₂在土壤中的消解动态,以为C₂N₂在土壤中的安全应用提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器装置

SRI 310C 气相色谱仪(J and W Scientific),配有NPD检测器和3390A Integrator数据处理仪。100 mL、1 L配气瓶,瓶盖带Tuf-Bond圆盘式隔垫;100 μL、500 μL、10 mL和50 mL气密性注射器(SGE,Melbourne,澳大利亚),50 mL注射器。

1.2 主要化学试剂和气体原料

氰化钾(KCN)分析纯,澳大利亚Sigma Aldrich公司产品;硫酸铜(CuSO₄)和98%硫酸(H₂SO₄),均为澳

大利亚Unplex公司产品。

C₂N₂标准气体,在抽除空气的铃形管内,KCN在热饱和的CuSO₄溶液中反应生成C₂N₂,用带气体密度电平的气相色谱仪标定其纯度在93%左右,主要杂质为空气;HCN标准气体,在抽除空气的密闭聚乙烯塑料袋内,KCN在H₂SO₄溶液中反应生成HCN,用带气体密度电平的气相色谱仪标定其纯度在99%左右,主要杂质为空气^[9-10]。

1.3 土样制备

土样理化性质如表1所示。将土壤研磨过60目筛,以除去草根、树叶和碎石等杂物,装入聚乙烯袋,在4℃左右的冰箱内保存。

1.4 吸附与挥发实验

1.4.1 吸附实验

在1 L配气瓶内装入空白土样1.00 kg,旋紧瓶盖后,用50 mL气密性注射器加入100.00 mg标样C₂N₂气体,上下翻转配气瓶3~4次,置于室温(25±2)℃的通风橱内熏蒸,于熏蒸后0、0.067、0.167、0.333、1、2、4、6、12、24 h和48 h分别测定顶空C₂N₂及其转化产物HCN浓度,以此评价C₂N₂在土壤中的吸附行为。每处理重复3次,取其算术平均值。配气瓶顶空初始浓度按下式计算:

$$C_0 = m / (V_0 - m/d)$$

式中:m表示加入标样C₂N₂气体的质量,mg;V₀表示配气瓶体积,L;m₀表示装入配气瓶内土样的质量,kg;d表示土样的密度,kg·L⁻¹;C₀表示配气瓶顶空C₂N₂初始浓度,mg·L⁻¹。

1.4.2 通风处理

将熏蒸48 h的土样倒入40 cm×60 cm×3 cm的瓷盘内,用塑料尺刮平,置于室温(25±2)℃的通风橱内进行通风处理,备用。

1.4.3 挥发实验

在100 mL配气瓶内,分别装入通风0、6、24、48 h和96 h的熏蒸土样100.00 g,旋紧瓶盖后,置于室温(25±2)℃的通风橱内平衡1 h,测定顶空C₂N₂和HCN浓度,以此评价C₂N₂及其转化产物HCN的挥发行。

表1 土壤样品的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil sample

质地	pH	密度/g·cm ⁻³	含水量/%	有机质/%	CEC/cmol·kg ⁻¹	粘粒/%	粉沙粒/%	沙粒/%
菜地(堪培拉)沙质土	6.9	2.88	8.20	1.72	11.5	22.43	23.34	54.23
菜地(堪培拉)壤土	6.7	2.68	10.03	2.40	13.6	30.14	33.61	36.25
菜地(昆士兰)粘质土	7.2	2.34	13.40	3.42	15.2	38.15	40.20	21.65

每处理重复3次,取其算术平均值。

1.5 消解动态实验

1.5.1 熏蒸期间的消解动态

在100 mL配气瓶内装入空白土样20.00 g,旋紧瓶盖后,用10 mL气密性注射器加入2.00 mg标样 C_2N_2 气体,上下翻转配气瓶3~4次,置于室温(25±2)℃的通风橱内熏蒸。分别取熏蒸0、0.5、1、3、6、12、24、36 h和48 h的配气瓶,用注射器加入30 mL 30% H_2SO_4 溶液,在50 ℃的水浴中平衡0.5 h,根据设定的气相色谱条件对样品进行分析,测定 H_2SO_4 溶液顶空 C_2N_2 或HCN峰面积或浓度。每处理重复3次,取其算术平均值。

1.5.2 通风后的消解动态

在100 mL配气瓶内,分别装入通风0、6、24、48 h和96 h的1.4.2中的熏蒸土样20.00 g,旋紧瓶盖后,用注射器加入30 mL 30% H_2SO_4 溶液,按1.5.1方法测定 H_2SO_4 溶液顶空 C_2N_2 或HCN峰面积或浓度。每处理重复3次,取其算术平均值。

1.6 C_2N_2 和 HCN 分析

顶空 C_2N_2 和HCN体积质量浓度分析参照李保同等方法^[10]。色谱分离柱为GSQ型毛细管柱(10 m×0.53 mm,膜厚250 μm),汽化室、检测器温度150 ℃,柱温98 ℃,色谱柱氮气(N_2)流速120 mL·min⁻¹,氢气(H_2)流速80 mL·min⁻¹。在此色谱条件下, C_2N_2 和HCN的保留时间分别约为0.43 min和0.95 min, C_2N_2 和HCN在添加浓度0.1~10 mg·kg⁻¹范围内,其相关系数(R^2)分别为0.999 0和0.998 5,检出限分别为0.004 5 mg·kg⁻¹和0.010 2 mg·kg⁻¹。

土壤中 C_2N_2 和HCN残留量分析参照李保同等方法^[11]。在100 mL配气瓶内装入空白土样20.00 g,加

入30 mL 30% H_2SO_4 溶液,旋紧瓶盖后,加入一定量的标样 C_2N_2 或HCN气体,在50 ℃的水浴中平衡0.5 h,按1.5.1方法测定 H_2SO_4 溶液顶空 C_2N_2 或HCN峰面积或浓度。每处理重复3次,取其算术平均值。以添加标样 C_2N_2 或HCN气体的土样处理为标准,计算熏蒸土样中 C_2N_2 或HCN残留量,即:

$$R(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = (m_{\text{spike}} \times S_{\text{aged}}) / (M_{\text{spike}} \times S_{\text{spike}})$$

式中: m_{spike} 为添加标样土样加入的 C_2N_2 或HCN量,mg; S_{aged} 为熏蒸土样顶空 C_2N_2 或HCN峰面积; S_{spike} 为添加标样土样顶空 C_2N_2 或HCN峰面积; M_{spike} 为添加标样土样与熏蒸土样质量,kg。

2 结果与分析

2.1 C_2N_2 在3种类型土壤中的吸附与挥发

2.1.1 在土壤中的吸附行为

C_2N_2 在沙质土、壤土和粘质土中的吸附行为见图1。结果显示,土壤对 C_2N_2 具有较强的吸附能力,熏蒸4 h,85%以上的 C_2N_2 被土壤吸附,熏蒸12 h,98%以上的 C_2N_2 被土壤吸附,其吸附强度为粘质土>壤土>沙质土(图1A),且差异达极显著水平。同时,3种类型的土壤吸附 C_2N_2 后,均快速转化产生少量的HCN,其转化速率为粘质土>壤土>沙质土(图1B)。

2.1.2 在土壤中的挥发行

C_2N_2 及其转化产物HCN在沙质土、壤土和粘质土中的挥发行见图2。结果显示, C_2N_2 及其转化产物HCN在土壤中易挥发。在通风后24 h,沙质土、壤土和粘质土顶空的 C_2N_2 及其转化产物HCN浓度分别降低65%以上和67%以上;通风后48 h分别降低90%以上和89%以上;通风后96 h分别降低95%以上和96%以上。 C_2N_2 及其转化产物HCN在土壤中挥发

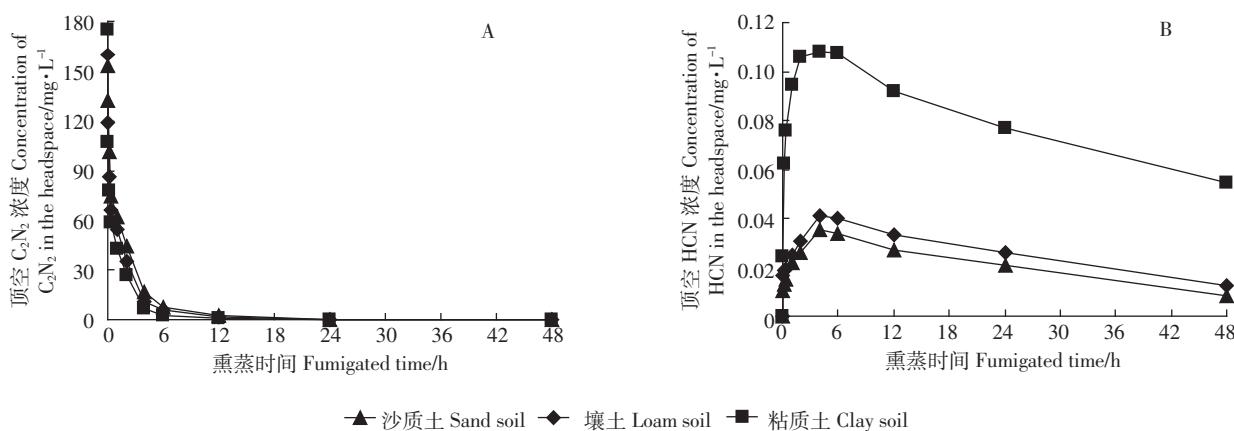


图1 C_2N_2 (A)及其转化产物 HCN(B)在沙质土、壤土和粘质土中的吸附行为

Figure 1 Adsorption behaviour of C_2N_2 (A) and HCN(B) transformed from C_2N_2 in sand, loam and clay soil

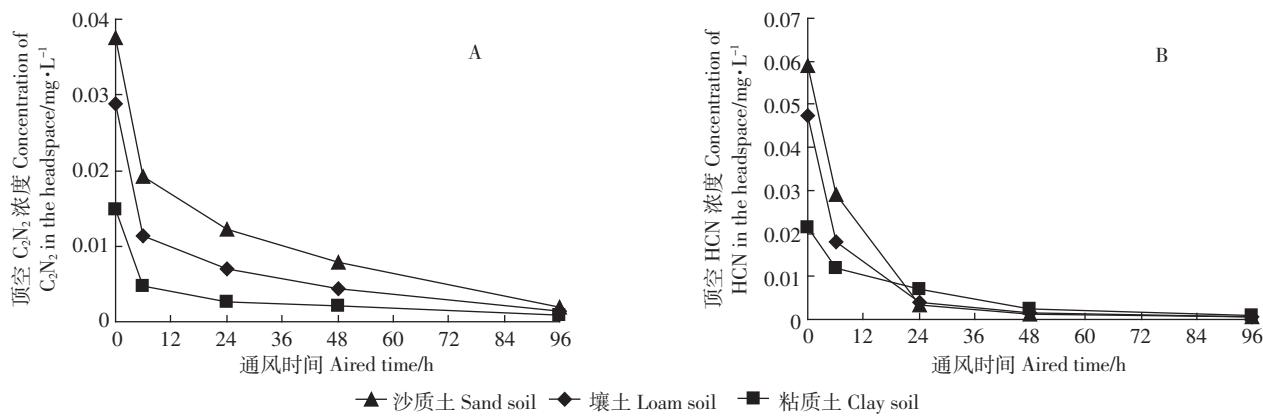


图 2 C₂N₂(A)及其转化产物 HCN(B)在沙质土、壤土和粘质土中的挥发行为

Figure 2 Volatilization behaviour of C₂N₂(A) and HCN(B) transformed from C₂N₂ in sand, loam and clay soil

速率相近,而挥发量沙质土>壤土>粘质土(图 2A、图 2B)。

2.2 C₂N₂ 及其转化产物 HCN 在土壤中的消解动态

2.2.1 熏蒸期间的消解动态

C₂N₂在熏蒸期间消解较快,在空白土样的配气瓶内加入 2.00 mg 标样 C₂N₂气体,熏蒸 48 h 在沙质土、壤土和粘质土配气瓶内的含量分别为 0.117 6、0.066 0、0.034 6 mg, 其消解速率分别为 94.12%、96.70% 和 98.27%,其中粘质土>壤土>沙质土,且差异达极显著水平。C₂N₂在土壤中可快速转化产生 HCN,熏蒸 1 h 达到最高值,在沙质土、壤土和粘质土配气瓶内的含量分别为 0.193 4、0.241 1、0.312 0 mg,而后快速下降,熏蒸 48 h 在沙质土、壤土和粘质土配气瓶内的含量分别为 0.033 6、0.059 5、0.082 8 mg(图 3)。

2.2.2 通风期间的消解动态

C₂N₂ 及其降解产物 HCN 在通风期间消解较快。对通风后不同时间土壤中 C₂N₂ 和 HCN 残留量数据进行回归处理,消解动态曲线符合一级动力学方程。

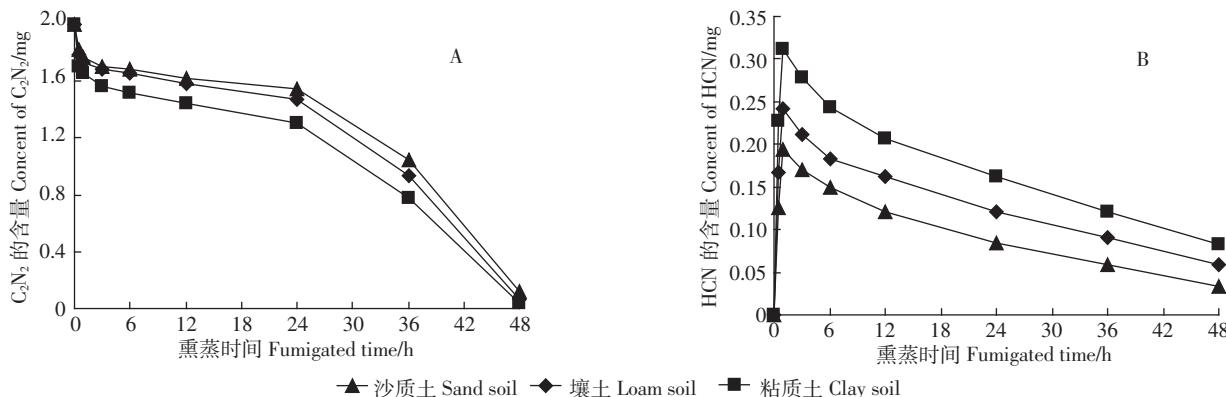


图 3 熏蒸期间 C₂N₂(A)及其降解产物 HCN(B)在沙质土、壤土和粘质土配气瓶中的消解动态

Figure 3 Dynamic of C₂N₂(A) and HCN(B) transformed from C₂N₂ in sand, loam and clay soil within fumigation

C₂N₂ 在沙质土、壤土和粘质土中的初始浓度分别为 0.010 3、0.018 2、0.061 6 mg·kg⁻¹, 残留动态方程分别为 $C=0.008 2e^{-0.029 4t}$ ($R^2=0.955 1$)、 $C=0.013 9e^{-0.029 1t}$ ($R^2=0.930 7$) 和 $C=0.048 9e^{-0.037 2t}$ ($R^2=0.935 3$), 半衰期分别为 15.82、14.56、12.43 h(图 4A); HCN 在沙质土、壤土和粘质土中的初始浓度分别为 0.235 3、0.472 2、0.904 6 mg·kg⁻¹, 残留动态方程分别为 $C=0.228 9e^{-0.038 0t}$ ($R^2=0.996 0$)、 $C=0.511 1e^{-0.037 1t}$ ($R^2=0.979 2$) 和 $C=0.892 4e^{-0.028 0t}$ ($R^2=0.999 9$), 半衰期分别为 17.52、20.82、24.27 h(图 4B)。

3 讨论

土壤是一个复杂的生态体系,对气体的吸附可能是物理吸附、水解、分解、表面催化反应等的结果^[12-13]。本试验结果证实,熏蒸 12 h 顶空 98%以上的 C₂N₂ 被土壤吸附(图 1A),同时在装有土壤的配气瓶中检测到加入量 72.12%~84.18% 的 C₂N₂(图 3A),其吸附强度为粘质土>壤土>沙质土,说明此前土壤对 C₂N₂ 存

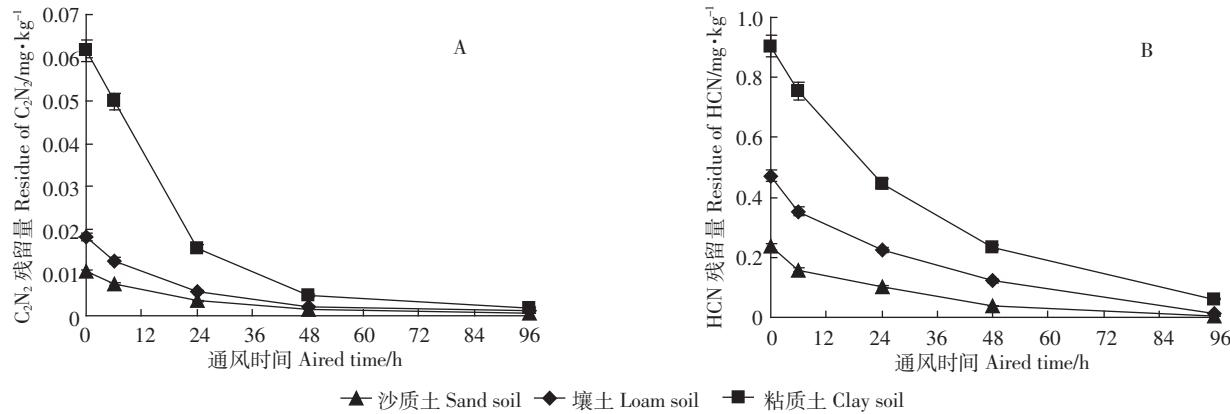
图4 通风期间 C_2N_2 (A)及其降解产物 HCN(B)在沙质土、壤土和粘土中的消解动态(标准差为3次重复计算结果)

Figure 4 Residual dynamic of C_2N_2 (A) and HCN(B) transformed from C_2N_2 in sand, loam and clay soil within aeration(error bars indicate the SD, n=3)

在较强的物理吸附,且吸附强度受土壤理化性质的影响。熏蒸 24 h C_2N_2 在土壤中的含量快速下降,熏蒸 48 h 在装有土壤的配气瓶中仅检测到 1.73%~5.88% 的 C_2N_2 (图 3A),其含量为沙质土>壤土>粘质土,说明此间 C_2N_2 在土壤中可能发生水解、分解或表面催化反应等多途径降解,且土壤理化性质可影响反应的速率。Brotherton 等报道 C_2N_2 在水中可缓慢水解为草酸和 NH_4^+ ,通入含有锌、钙、锰和汞的酸溶液中可获得草酰胺和草酸铵,通入胺溶液中可产生芳香胺和氨,并很容易生成氨肟和许多未鉴定的副产物^[2]。本试验在熏蒸和通风过程中, C_2N_2 可能存在类似的反应途径。 C_2N_2 在土壤中可转化为 HCN^[2,6,8]。Peter 等报道 HCN 在水和碱性土壤中可解离为 CN^- ,并进一步转化为铁氰络化物、 NH_4^+ 、 SCN^- 和 $HCNOH_2$ ^[14-16],这些行为很可能是土壤中 C_2N_2 的转化产物 HCN 的重要归趋。本试验证实,通风后 C_2N_2 和 HCN 在土壤中易于挥发(图 2),由此说明挥发行为也是 C_2N_2 和 HCN 在土壤中消解的一个重要途径。

C_2N_2 在土壤中转化的有毒产物为 HCN。本试验证实,20 g 土样用 2 mg 标准 C_2N_2 气体(相当于土壤中 C_2N_2 100 mg·kg⁻¹ 质量浓度)熏蒸 48 h, C_2N_2 和 HCN 在土壤中的残留量分别在 6 mg·kg⁻¹ 以下和 5 mg·kg⁻¹ 以下(图 3A),如果再通风 96 h, C_2N_2 和 HCN 的残留量分别在 0.002 mg·kg⁻¹ 以下和 0.061 mg·kg⁻¹ 以下(图 3B)。Ren 等研究结果表明, C_2N_2 按 100 mg·kg⁻¹ 质量浓度熏蒸,可有效地控制土壤中所有的有害生物^[4]。假如应用于土壤中的 C_2N_2 全部转化为 HCN, 土壤中的 HCN 质量浓度为 104 mg·kg⁻¹, 显著低于澳大利亚规定的自由 HCN 在土壤中的最大允许残留限量(250

mg·kg⁻¹)^[4]。因此, C_2N_2 在土壤中应用风险较低,具有较好的推广前景。

4 结论

土壤对 C_2N_2 具有较强的吸附能力,熏蒸 4 h, 85% 以上的 C_2N_2 被土壤吸附,熏蒸 12 h, 98% 以上的 C_2N_2 被土壤吸附,其吸附强度为粘质土>壤土>沙质土。熏蒸期间, C_2N_2 在 3 种类型土壤中消解较快,其速率为粘质土>壤土>沙质。 C_2N_2 在土壤中可快速转化产生 HCN, 熏蒸后 1 h 达到最大值,而后快速下降。通风后, C_2N_2 和 HCN 在土壤中易于挥发和消解, C_2N_2 和 HCN 在 3 种类型土壤中的挥发速率相近, C_2N_2 在土壤中消解速率为粘质土>壤土>沙质土, HCN 在土壤中的消解速率为沙质土>壤土>粘质土。

参考文献:

- [1] Banks H J. Behaviour of gases in grain storage[C]//Fumigation and controlled atmosphere storage of grain// Proceedings of International Conference. Singapore, 1990:237-246.
- [2] Brotherton T K, Lynn J W. The synthesis and chemistry of cyanogen[J]. Chemical Review, 1959, 59: 841-883.
- [3] CSIRO, The University of Canberra. Cyanogen fumigants and methods of fumigation using cyanogen. International Patent Application PCT/AU95/00409[P]. 1995.
- [4] Ren Y L. Carbonyl sulfide and cyanogen as potential new soil fumigants [C]//Proceedings of International Conference on Alternatives to Methyl Bromide. Sevilla Spain, 2002: 391-394.
- [5] Ren, Y L, Sarwar M, Wright E J. Development of cyanogen for soil fumigation[C]//Annual international research conference on methyl bromide alternatives and emissions reductions. Florida USA, 2002: 631-634.
- [6] Ren Y L, Desmarchelier C J, Matthiessen J N, et al. First results from

- ethanedinitrile (C_2N_2) field trials in Australia[C]//Annual international research conference on methyl bromide alternatives and emissions reductions. California USA, 2003: 251–253.
- [7] Bell C H. Fumigation in the 21st century[J]. *Crop Protection*, 2000, 19(5): 563–569.
- [8] 李保同, 曾鑫年, 任永林, 等. 吹扫捕集气相色谱法分析土壤中熏蒸剂氰与氰化氢残留量[J]. 分析测试学报, 2012, 31(2): 225–229.
Li B T, Zeng X N, Ren Y L, et al. Determination of cyanogen and hydrogen cyanide residues of fumigant in soil by gas chromatography with purge and trap[J]. *Journal of Instrument Analysis*, 2012, 31(2): 225–229.
- [9] 李保同, 曾鑫年, 任永林, 等. 熏蒸剂氰的制备、标定及其稳定性[J]. 农药, 2011, 50(12): 888–889, 892.
Li B T, Zeng X N, Ren Y L, et al. Preparation and calibration of fumigant cyanogen(C_2N_2) and its stability[J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(12): 888–889, 892.
- [10] 李保同, 曾鑫年, 任永林, 等. 顶空气相色谱法测定小麦中熏蒸剂氰与其代谢物氰化氢的残留量[J]. 农药学学报, 2011, 13(6): 613–620.
Li B T, Zeng X N, Ren Y L, et al. Determination of fumigant residues of cyanogen and its metabolite hydrogen cyanide in wheat by headspace gas chromatography[J]. *Chinise Journal of Pesticide Science*, 2011, 13(6): 613–620.
- (6): 613–620.
- [11] 李保同, 曾鑫年, 任永林, 等. 顶空色谱法测定土壤中氰和氰化氢残留量[J]. 土壤学报, 2012, 49(6): 1114–1119.
Li B T, Zeng X N, Ren Y L, et al. Determination of residues of cyanogen and hydrogen cyanide in soil with headspace gas chromatography[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(6): 1114–1119.
- [12] 刘俊锋, 耿春梅, 张逸, 等. 羰基硫(COS)在五种富氧型土壤中的吸收与转化[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 579–584.
Liu J F, Geng C M, Zhang Y, et al. Uptake and conversion of carbonyl sulphide in fiveoxic soils[J]. *Environment Chemistry*, 2011, 30(3): 579–584.
- [13] Liu J F, Mu Y J, Geng C M, et al. Uptake and conversion of carbonyl sulphide in a lawn soil[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(27): 5697–5706.
- [14] Peter K. Behaviour of cyanides in soil and groundwater: A review[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 115: 279–307.
- [15] Mitsuo M, Toshinori K. Elution and decomposition of cyanide in soil contaminated with various cyanocompounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97: 99–110.
- [16] Saxena S, Prasad M, Amritphale S S, et al. Adsorption of cyanide from aqueous at pyrophyllite surface[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24: 263–270.