

不同添加剂对土壤中乙草胺吸附/解吸的影响

李晓薇, 滕春红, 于洋飞, 陶 波

(东北农业大学农学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要:采用批处理恒温振荡法,利用气相色谱-质谱联用仪研究了人工添加不同吸附物质对土壤中乙草胺的吸附/解吸作用。结果表明,人工添加不同吸附物质对土壤中乙草胺的吸附强度和吸附容量不同,不同的添加剂对土壤中乙草胺的吸附/解吸作用均呈现明显的非线性关系,可用Freundlich模型描述。并且随着土壤中添加剂量的增大,吸附强度增大、吸附容量增大、所得吸附等温线的非线性也逐步增大;另外,添加剂对乙草胺的解吸滞作用也随添加剂含量的增高而更加明显。但是不同添加剂对土壤中乙草胺的吸附能力有明显差异,其中煤粉的吸附能力最大,其次是壳聚糖,沸石最小。

关键词:煤粉;壳聚糖;沸石;乙草胺;吸附/解吸;迟滞作用

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)04-0696-06

Impact of Different Additives on the Sorption and Desorption Behavior of Acetochlor in Soil

LI Xiao-wei, TENG Chun-hong, YU Yang-fei, TAO Bo

(College of Agriculture, Northeast Agriculture University, Harbin 150030, China)

Abstract: Acetochlor is the biggest area herbicides application in China. Because of the drought condition of soil, high dosage of acetochlor is used for enhancing the effective control weed in crop. Sometimes the crops are damaged and soils are polluted by herbicide. Sorption of acetochlor in soil is influenced by soil environment, and the additive can obviously adsorb the herbicide of soil, then ease the harming from the herbicide and the pollution of soil environment. This paper researched adsorption and desorption to the acetochlor with appending different adsorbent artificially by the method of utilizing gas chromatograph-mass spectrometer in the soil, providing the theories a basis of comprehensive manage for the herbicide pollution. The experimental result showed that the adsorption strength and the adsorption capacity to the acetochlor in the soil differed with different additives, and all the sorption and desorption isotherms of the acetochlor in the soil by appending different additives were nonlinear, which could be described with Freundlich model. The adsorption strength, the adsorption capacity, and the non-linearity of the adsorption isotherm were all increasing gradually with the thickening of the appending concentration, also the desorption hysteresis of the additives to the acetochlor was more apparent with the increase of the additives content. However, the adsorption capacity of different additives to the acetochlor in the soil varied apparently, wherein, the pulverized coal had the greatest adsorption capacity, the chitosan had less, and the zeolite had the least.

Keywords: pulverized coal; chitosan; zeolite; acetochlor; sorption/desorption; hysteresis

乙草胺[(Acetochlor), 化学名称 2-甲基-6-乙基-N-乙氧基甲基- α -氯化乙酰替苯胺]为内吸性酰胺类除草剂,是大豆田选择性芽前除草剂。乙草胺对禾本科杂草及部分小粒杂草有很好的防效,是当前大豆田、玉米田应用的主要品种,也是我国除草剂使用量最大的品种之一。在我国由于土壤气候条件和除草剂本身的问题,为了提高乙草胺的防除效果,在土壤处理当中往往用量过高,不但对作物造成了药害,同时

也污染了环境。

乙草胺在土壤中的吸附、淋溶决定了乙草胺在土壤中的归趋,同时也决定了乙草胺对土壤的污染程度。谢国红、高扬帆等^[1]采用平衡振荡法对乙草胺在土壤中的吸附进行了研究,表明乙草胺在土壤中的吸附符合Freundlich吸附等温线,并发现乙草胺在土壤中的吸附过程为自发的吸热反应,其推动力是配位基交换,属于化学吸附行为。马红、陶波等^[2]利用高粱芽培法,研究了增效剂对乙草胺在土壤中吸附性影响,表明乙草胺的吸附性与土壤温度和土壤含水量有关。李建法、李益民等^[3]首次尝试将十六烷基三甲基铵盐阳

收稿日期:2008-06-23

作者简介:李晓薇(1983—),女,硕士,研究方向为农药残留分析。

通讯作者:陶 波 E-mail:Botaol@163.com

离子改性的有机膨润土(CTMAB-Bents)用作乙草胺的吸附剂和控制释放载体,表明同对照土壤相比,CTMAB-Bents 对乙草胺的吸附能力提高了 3~5 倍。这些都表明乙草胺在土壤中的吸附不仅受土壤本身及土壤环境的影响,同时还与添加剂有关。添加剂能够明显地吸附土壤中的除草剂,从而减轻除草剂对作物的伤害及对土壤环境的污染。

本实验采用仪器分析的方法,研究了不同添加剂对乙草胺在土壤中吸附/解吸的影响,为除草剂污染进行综合治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

除草剂:乙草胺(纯品纯度>95%)。

添加剂:煤粉、沸石、壳聚糖(分别用 A、B、C 代替)。其中煤粉是燃煤电厂将煤磨成 100 μm 以下的细粉,用预热空气喷入炉膛悬浮燃烧后,经由捕尘装置捕集而得。沸石和壳聚糖均为市售产品。

1.2 供试土壤

采集东北农业大学校内小麦试验田(未施用过除草剂)0~10 cm 耕层土壤,风干过 2 mm 筛备用。土壤类型为黑土,其理化性质见表 1。

表 1 土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical property of soil

pH	有机质/ g·kg ⁻¹	全氮/%	全磷/%	碱解氮/ mg·kg ⁻¹	速效磷/ mg·kg ⁻¹	速效钾/ mg·kg ⁻¹
6.75	41.7	0.185	0.546	155	95.5	235.9

1.3 试验方法

1.3.1 吸附实验采用批处理恒温振荡法^[4-5]

土壤中添加剂的浓度(W/W)为 2%、4%、6%、8%、10%。分别称取 10 g 置于总体积为 100 mL 的离心管中,然后加入 50 mL 不同浓度的乙草胺溶液,密封于室温下(22±2)℃以 120 r·min⁻¹速度在旋转式振荡器上振荡至吸附平衡。以 5 000 r·min⁻¹离心 30 min,测定上清液中乙草胺浓度,按下式计算吸附量。每处理重复 3 次,同时设置空白对照。

$$C_s = (C_0 - C_e)V/M$$

式中:C_s 为添加剂吸附的乙草胺浓度,mg·g⁻¹;C₀ 和 C_e 分别为吸附试验前后溶液中乙草胺浓度,mg·L⁻¹;M 为添加剂的称样量,g;V 为乙草胺溶液的总体积,mL。

离心后定量取出 5 mL 上清液,并重新加入 5 mL

0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液进行解吸试验,密封于室温下(22±2)℃以 120 r·min⁻¹速度在旋转式振荡器上振荡至吸附平衡。重复上述吸附试验操作。

1.3.2 上清液的提取净化^[6]

C18 小柱预先用 6 mL 甲醇淋洗弃去,再用 6 mL 蒸馏水淋洗弃去(注意不要淋干),取 5 mL 水样与固相萃取仪相连接,调整真空度,使水样以 1.0 mL·min⁻¹的流速通过小柱,然后在氮气保护下将该小柱吹干,用丙酮淋洗并收集,待测。

1.3.3 气相色谱及质谱工作条件^[7]

气相色谱工作条件:载气,高纯氦气(99.99%);柱前压,48.1 kPa;柱流量,1.00 mL·min⁻¹;柱箱温度 120 ℃;进样口温度 260 ℃;进样方式,分流进样,分流比 10:1;进样量,1.0 μL。

质谱分析条件:离子源温度,200 ℃;接口温度,250 ℃;电离方式,EI;电离能量,70 eV;采集方式,Scan;外标法峰面积定量;溶剂切除时间,3.0 min;调谐方式,自动调谐。

1.4 数据处理

根据吸附和解吸试验测定的数据绘制等温线,并用 Freundlich 吸附模型对数据进行拟合,Freundlich 吸附模型的对数方程如式(1)所示。

$$\lg C_s = \lg K_f + N \lg C_w \quad (1)$$

式中:C_s 为吸附平衡时添加剂吸附的乙草胺浓度,mg·g⁻¹;C_w 为上清液中溶质浓度,mg·L⁻¹;K_f 为 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度有关的常数;N 为指示吸附等温线非线性大小的常数。一般而言,N=1,表示为线性分配等温线,N<1 时为非线性等温线,N 值越小表示等温线的非线性越大。根据 Freundlich 模型模拟得到的吸附/解吸等温线的 N 值来计算乙草胺在不同添加剂上的解吸迟滞指数(H),计算方法如式(2)所示^[8]。

$$H = N_f / N_{fd} \quad (2)$$

式中:N_f 和 N_{fd} 分别为吸附和解吸等温线模拟计算得到的 N 值。

2 结果与讨论

2.1 人工添加煤粉土壤对乙草胺的吸附/解吸行为的影响

添加不同量的煤粉对乙草胺的吸附/解吸等温线见图 1。用 Freundlich 模型拟合吸附/解吸实验数据,得到的 R² 值均大于 0.95,表明 Freundlich 模型能很好地拟合实验结果,所得到的吸附和解吸 Freundlich

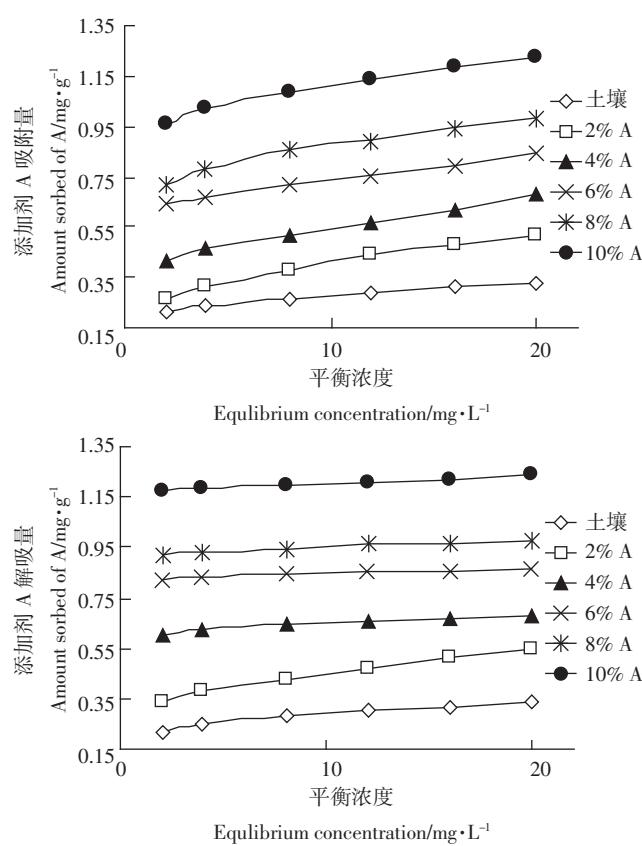


图1 人工添加煤粉土壤对乙草胺的吸附/解吸等温线

Figure 1 Sorption and desorption isotherms of acetochlor in soil amended with pulverized coal

模型相关系数以及根据 N 值计算得到的解吸迟滞指数(H)见表2。

图1中吸附作用的测定结果表明,随土壤中煤粉浓度的增大,吸附量增大;Freundlich方程模拟得到的吸附常数 K_f 值增大, N 值则逐渐降低,这些都表明煤粉对乙草胺的吸附作用随土壤中煤粉含量的增加而

逐渐增强。当吸附达到平衡时,取平衡浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对照土壤及人工添加剂对乙草胺的单点吸附常数 K_d 值分别为 0.06 、 0.08 、 0.115 、 0.1675 、 0.195 和 $0.225\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$,添加 $2\% \sim 10\%$ 煤粉的土壤对乙草胺的吸附能力是对照土壤的 $1\sim 3.75$ 倍。

从图1中还可看出,煤粉对乙草胺的吸附等温线的非线性也随煤粉浓度的增大而逐步变大。乙草胺在供试土壤上的吸附作用所得到的Freunlich系数 N 值为 0.1959 ,而添加煤粉后,随添加浓度的增大 N 值越来越低。当煤粉添加浓度为 10% 时, N 值仅为 0.1061 。

2.2 人工添加沸石土壤对乙草胺的吸附/解吸行为的影响

添加不同量的沸石对乙草胺的吸附/解吸等温线见图2。用Freundlich模型拟合吸附/解吸实验数据,得到的 R^2 值均大于 0.96 ,表明Freundlich模型能很好地拟合实验结果,所得到的吸附和解吸Freundlich模型相关系数以及根据 N 值计算得到的解吸迟滞指数(H)见表3。

同2.1所述相似,如图可见,随土壤中沸石浓度的增大,吸附量增大,Freundlich方程模拟得到的吸附常数 K_f 值增大、吸附等温线的非线性增大,而 N 值则逐渐降低,表明沸石对乙草胺的吸附作用随土壤中沸石浓度的增大而逐渐增强。当吸附达到平衡时,取平衡浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对照土壤及人工添加剂对乙草胺的单点吸附常数 K_d 值分别为 0.06 、 0.07 、 0.0875 、 0.1025 、 0.1175 和 $0.135\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$,添加 $2\% \sim 10\%$ 沸石的土壤对乙草胺的吸附能力是对照土壤的 $1\sim 2.25$ 倍。

2.3 人工添加壳聚糖土壤对乙草胺的吸附/解吸行为的影响

添加不同量的壳聚糖对乙草胺的吸附/解吸等温

表2 人工添加煤粉土壤对乙草胺吸附/解吸作用的Freundlich方程系数和解吸迟滞指数

Table 2 Freundlich constants for sorption(K_f, N_f) and desorption(K_d, N_d) of acetochlor in soil amended with pulverized coal and hysteresis index(H)

煤粉添加量/% Content of pulverized coal	K_f	N_f	R^2f	K_d	N_d	R^2d	H
0	0.1822	0.1959	0.9921	0.1931	0.1832	0.9952	1.0693
2	0.2153	0.1758	0.9970	0.2890	0.1375	0.9834	1.2785
4	0.3533	0.1654	0.9669	0.5757	0.0545	0.9929	3.0349
6	0.5782	0.1322	0.9629	0.8030	0.0274	0.9539	4.8248
8	0.6531	0.1160	0.9966	0.8974	0.0245	0.9388	4.7347
10	0.8839	0.1061	0.9893	1.1458	0.0236	0.9522	4.4958

注: K_f, N_f 为吸附等温线Freundlich系数; K_d, N_d 为解吸等温线Freundlich系数,下同。

Note: K_f and N_f are Freundlich coefficients of the sorption isotherm, K_d and N_d are the desorption isotherm, the same below.

表3 人工添加沸石土壤对乙草胺吸附/解吸作用的Freundlich方程系数和解吸迟滞指数
Table 3 Freundlich constants for sorption(K_f, N_f) and desorption(K_d, N_d) of acetochlor in soil amended with zeolite and hysteresis index(H)

沸石添加量/% Content of zeolite	K_f	N_f	R^2f	K_d	N_d	R^2d	H
0	0.182 2	0.195 9	0.992 1	0.193 1	0.183 2	0.995 2	1.069 3
2	0.232 1	0.144 5	0.992 0	0.290 8	0.077 0	0.983 4	1.876 6
4	0.301 3	0.135 3	0.992 4	0.360 3	0.063 7	0.982 5	2.124 0
6	0.357 3	0.116 1	0.980 0	0.420 0	0.051 5	0.981 9	2.254 4
8	0.416 5	0.093 3	0.978 8	0.479 0	0.030 9	0.977 0	3.019 4
10	0.489 1	0.083 2	0.960 6	0.568 5	0.016 7	0.971 9	4.982 0

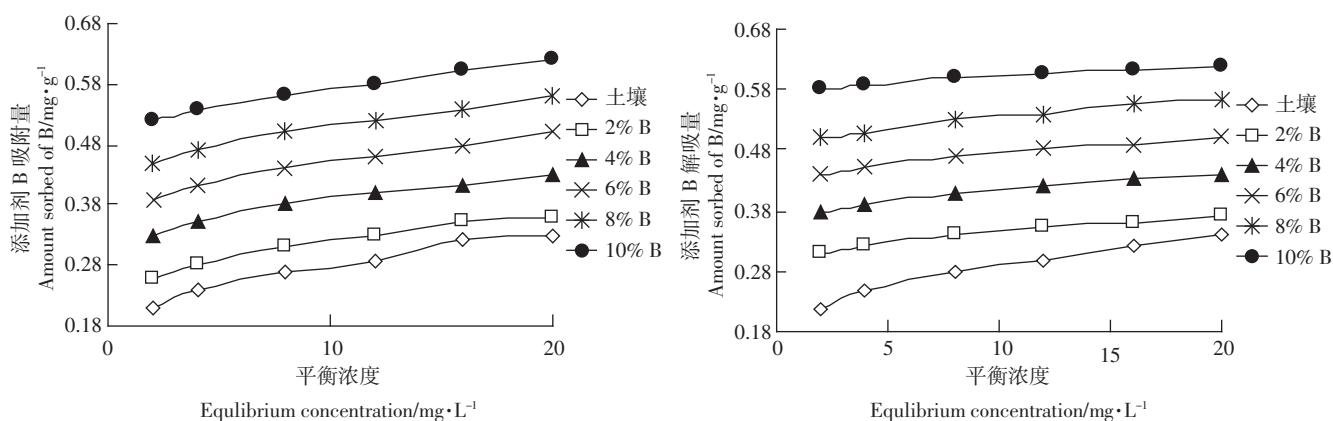


图2 人工添加沸石土壤对乙草胺的吸附/解吸等温线
Figure 2 Sorption and desorption isotherms of acetochlor in soil amended with zeolite

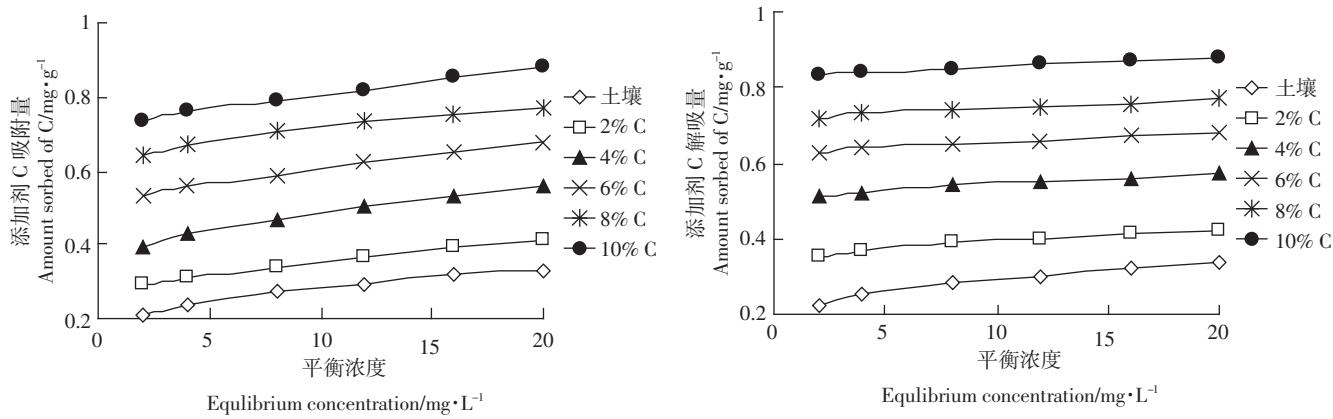


图3 人工添加壳聚糖土壤对乙草胺的吸附/解吸等温线
Figure 3 Sorption and desorption isotherms of acetochlor in soil amended with chitosan

线见图3。用Freundlich模型拟合吸附/解吸实验数据,得到的 R^2 值均大于0.95,表明Freundlich模型能很好地拟合实验结果,所得到的吸附和解吸Freundlich模型相关系数以及根据N值计算得到的解吸迟滞指数(H)见表4。

如图3可见,随土壤中壳聚糖浓度的增大,吸附

量、Freundlich方程模拟得到的吸附常数 K_f 值以及吸附等温线的非线性均增大,N值则逐渐降低,表明壳聚糖对乙草胺的吸附作用随土壤中壳聚糖的量的增加而逐渐增强。当吸附达到平衡时,取平衡浓度为4 mg·L⁻¹,对照土壤及人工添加剂对乙草胺的单点吸附常数 K_d 值分别为0.06、0.0775、0.1075、0.14、0.1675

表4 人工添加壳聚糖土壤对乙草胺吸附/解吸作用的Freundlich方程系数和解吸迟滞指数
Table 4 Freundlich constants for sorption(K_f, N_f) and desorption(K_{fd}, N_{fd}) of acetochlor in soil amended with chitosan and hysteresis index(H)

土壤壳聚糖添加量/% Content of chitosan	K_f	N_f	R^2f	K_d	N_d	R^2d	H
0	0.182 2	0.195 9	0.992 1	0.193 1	0.183 2	0.995 2	1.069 3
2	0.255 3	0.151 9	0.977 9	0.332 0	0.077 0	0.997 6	1.972 7
4	0.338 0	0.151 1	0.983 9	0.489 8	0.048 3	0.981 4	3.128 4
6	0.486 3	0.103 8	0.964 6	0.613 2	0.031 7	0.954 9	3.274 4
8	0.603 0	0.099 2	0.994 7	0.703 1	0.027 8	0.954 8	3.568 3
10	0.684 1	0.077 7	0.961 2	0.813 0	0.014 2	0.953 8	5.471 8

和 $0.19 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$, 添加 2%~10% 壳聚糖的土壤对乙草胺的吸附能力是对照土壤的 1~3.20 倍。

2.4 吸附/解吸过程中的迟滞现象

如图 1~图 3 所示, 土壤中增加了添加剂后, 从对乙草胺的趋于向下弯曲的非线性吸附等温线和相对平直的解吸等温线可以看出两者之间的明显差异, 表明添加了吸附物质后, 土壤对乙草胺的解吸并不是吸附的可逆过程, 而是存在着明显的吸附/解吸迟滞现象。

乙草胺在土壤中的解吸迟滞指数 H 为 1.069 3, 表明只有轻微的解吸迟滞行为, 以煤粉为例, 当添加浓度由 2% 增至 10% 后, H 值增至 4.495 8, 解吸迟滞现象逐步明显。关于土壤有机质对化合物的吸附/解吸迟滞现象较为合理的解释是由 Pignatello 等提出的“微孔调节效应”(conditioning effect)^[9-10]。该理论首先认为微孔吸着是造成解吸迟滞现象的直接原因。在吸附过程中, 溶液中溶质分子可通过热力学作用导致有机质中孔洞扩张, 形成新的内在吸附表面, 化合物也可能通过主动扩散进入那些孔隙较小的微孔中, 而迫使微孔孔径变大, 而使周围微孔发生变形。在解吸过程中, 化合物分子离开其填充的微孔以及其周围微孔恢复原来状态以释放吸附化合物分子之间存在着滞后现象, 造成部分被吸附分子不能被解吸, 而使得化合物被吸附和解吸是在不同的物理形态下进行, 这是造成解吸迟滞的主要原因。添加剂是一种致密结构的多孔性物质, 添加到土壤中之后, 其微孔数量和微孔体积均随添加量的增加而逐步增大, 溶液中溶质分子更多的被添加剂的微孔所吸着, 从而造成解吸迟滞作用增强。

2.5 不同添加剂对土壤中乙草胺吸附作用影响

取平衡浓度为 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 煤粉、沸石及壳聚糖的添加量(W/W)为 8%时, 以各人工添加剂的吸附量做

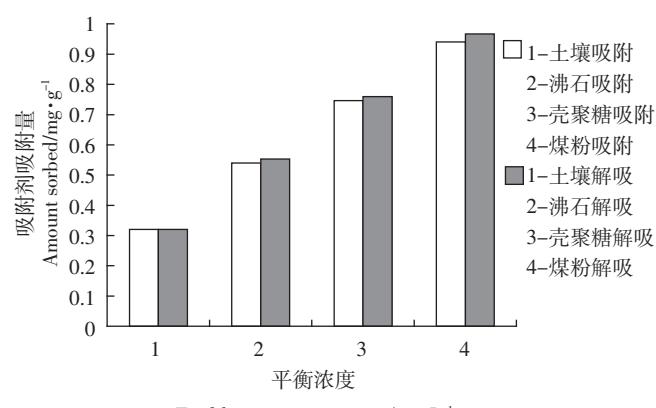


图4 不同添加剂吸附能力的比较

Figure 4 Comparison of adsorptive capacity of different additives

比较, 如图 4。添加沸石的人工添加剂其吸附量是对照土壤的 1.7 倍, 添加壳聚糖和煤粉的人工添加剂的吸附量分别是对照土壤的 2.3 和 2.9 倍。

3 结论

(1) 土壤中增加了添加剂之后, 对乙草胺的吸附容量、吸附强度以及吸附等温线的非线性均随土壤中添加剂浓度的增加而逐步增强。

(2) 乙草胺的吸附/解吸迟滞作用与土壤中添加剂的含量密切相关, 含量越高, 解吸迟滞现象越明显。

(3) 在相同条件下, 沸石、壳聚糖、煤粉 3 种物质的吸附能力是逐渐增强的。其中, 煤粉对乙草胺的吸附能力最强, 是一种很好的添加剂, 对降低乙草胺在土壤中的残留量有重要意义。

参考文献:

- [1] 谢国红, 高扬帆, 程杰, 等. 土壤吸附乙草胺的热力学研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(11): 2467~2468.
XIE Guo-hong, GAO Yang-fan, CHENG Jie, et al. Study on the thermodynamics of the soil adsorption to acetochlor[J]. Journal of Anhui

- Agricultural Sciences*, 2006, 34(11):2467–2468.
- [2] 马红, 滕春红, 陶波. 增效剂影响土壤吸附乙草胺的研究[J]. 东北农业大学学报, 2005, 36(1):15–18.
MA Hong, TENG Chun-hong, TAO Bo. Study on influence of adjuvant to acetochlor adsorption in soil[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2005, 36(1):15–18.
- [3] 李建法, 李益民, 董华平. 有机改性膨润土对乙草胺的吸附与控制释放作用[J]. 农药学学报, 2007, 9(4):390–396.
LI Jian-fa, LI Yi-min, DONG Hua-ping. Adsorption and controlled release of acetochlor by organically modified bentonites[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2007, 9(4):390–396.
- [4] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(16):3635–3639.
- [5] Yuan C, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(18):4649–4655.
- [6] 秦冬梅, 龚勇. 水中莠去津、乙草胺残留量检测方法研究[J]. 农药科学与管理 2004, 25(1):12.
QIN Dong-mei, GONG Yong, Residue method for determination of atrazine and acetochlor in water by gas chromatography[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2004, 25(1):12.
- [7] 栾燕, 汤先伟. 环境样品中乙草胺和莠去津的气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22(4):294.
LUAN Yan, TANG Xian-wei. Determination of residual acetochlor and atrazine in environment by GC-MS[J]. *Journal of Environmental and Health*, 2005, 22(4):294.
- [8] Sanchez-Camazano M, Sanchez-Martin M J, Rodriguez-Cruz M S. Sodium dodecyl sulphate enhanced desorption of Atrazine: effect of surfactant concentration and of organic matter content of soils[J]. *Chemosphere*, 2000, 41:1301–1305.
- [9] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y F, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(2):409–417.
- [10] Lu Y F, Pignatello J J. Demonstration of the “conditioning effect” in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(21):4553–4561.

=====

关于举办“全国经济地理研究与微区位前沿学术研讨会”的通知

为了全国经济地理及相关领域研究的同志交流经济地理学研究的新理论、方法、范式和未来发展趋势,中国国土经济学会定于2009年5月8日—10日在福建省厦门市举办“全国经济地理研究与微区位前沿学术研讨会”。届时将邀请有关领导和权威专家现场作专题报告,同时欢迎从事经济地理学研究、教学等工作的同行积极参会交流。现将有关事项通知如下:

一、会议内容

1. 经济地理学研究现状与趋势
2. 新时期经济地理学的研究热点与研究进展
3. 经济地理与国土开发、人口发展
4. 资源型城市经济转型与可持续发展
5. 经济地理与人文地理、环境经济
6. 城市经营与城市发展
7. 城市科学合理的空间结构和区位设计理论及方法
8. 城市商业、住宅、办公、文化、郊区工业等微观层面的区位研究
9. 微区位中空间关联和空间竞争
10. 经济地理课程设计与有效性教学

二、会议时间、地点

时间:2009年5月8日—10日(8日全天报到)

地点:福建省厦门市

三、会务费用

会务费:1300元/人(含资料集、通讯录、会场),食宿会务组统一安排,费用自理。

四、联系方式

全国经济地理研究与微区位前沿学术研讨会 会务组

电 话:010-51118178 15110198081

传 真:010-51118178

联系人:宫萍

电子邮箱:gongping0616@sina.com