

除草剂苄嘧磺隆在土壤中的吸附

司友斌¹, 周静², 王兴祥³, 周东美³ (1. 安徽农业大学环境科技学院, 合肥 230036, E-mail: youbinsi@21cn.com; 2. 南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:应用平衡法研究了除草剂苄嘧磺隆在 8 种土壤中的吸附特性。结果表明, 土壤对苄嘧磺隆有很强的吸附性, 且随供试土壤理化性质的差异其吸附性呈明显变化。苄嘧磺隆在土壤中的吸附符合 Freundlich 方程, 其在土壤中的吸附常数 K_f 与土壤有机质、粘粒含量呈显著正相关 ($r = 0.7393^*$ 和 0.7751^* , $p < 0.05$), 与土壤 pH 呈显著负相关 ($r = 0.7068^*$, $p < 0.05$)。苄嘧磺隆在土壤上的吸附自由能为 $11.45 \sim 13.38 \text{ kJ/mol}$, 表明苄嘧磺隆在土壤中的吸附以物理作用为主。

关键词:苄嘧磺隆; 吸附; 土壤

中图分类号: X531 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)03-04-0122

Adsorption of Bensulfuron methyl in Soils

Si Youbin¹, Zhou Jing², Wang Xingxiang³, Zhou Dongmei³ (1. College of Environmental Science & Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. College of Natural Resource and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 3. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Adsorption of bensulfuron-methyl in eight different soils was studied using the batch equilibration technique. The results showed that soils had strong adsorption of bensulfuron-methyl, which, however, varied with the different properties of the soil tested. The isotherm data were fitted to the Freundlich equation. The K_f values increased with increasing organic matter and clay content of the soils and decreased with increasing pH. The correlative coefficient between K_f values and organic matter and clay content and pH were 0.7393^* , 0.7751^* , 0.7068^* , $p < 0.05$, respectively. The free energy of sorption (ΔG) ranged from 11.45 to 13.38 kJ/mol indicates the spontaneity of the given sorption process of bensulfuron-methyl in soils.

Key words: bensulfuron-methyl; adsorption; soil

农药在土壤中的吸附、脱附被认为是农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素^[1]。土壤对农药的吸附一直是农药环境安全性评价的重要内容之一^[2]。苄嘧磺隆 (Bensulfuron-methyl) 是 20 世纪 80 年代中期美国杜邦公司开发的一种新型磺酰脲类除草剂, 具有高效、广谱、低毒及低用量等优点, 是目前广泛用于稻田杂草防治的主要除草剂之一^[3]。

本文研究了除草剂苄嘧磺隆在 8 种不同类型土壤中的吸附行为以及土壤理化特性对吸附量的影响, 以此作为评价该除草剂能否造成对环境和地下水污染的一个重要依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为红壤、黄红壤、黄潮土、黄褐土、

砂姜黑土、砖红壤、水稻土等。供试土壤的基本理化性状见表 1。

1.2 实验方法

称取 5.00 g 土样置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 25 mL 不同浓度的苄嘧磺隆溶液, 即土: 水 = 1: 5。加塞后置于振荡器上在 $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 条件下振荡 24 h, 然后离心分离 (转速 4500 r/min , 15 min), 上清液 $0.45 \mu \text{m}$ 滤膜过滤后 HPLC 分析测定。由吸附前后溶液的浓度变化计算出不同种类土壤对苄嘧磺隆的吸附量。

基金项目: 安徽省自然科学基金重点项目 (00023069); 安徽省高等学校青年教师科研项目 (2002jq118); 中国科学院红壤生态开放实验站基金联合资助。

作者简介: 司友斌 (1968 ~), 男, 博士, 副教授, 主要从事污染物环境行为研究。

收稿日期: 2002-12-11; 修订日期: 2003-01-02

表 1 供试土壤的基本理化性状

Table 1 Physical and chemical properties of soils

土壤类型	采样地点	pH	有机质 / %	阳离子交换 量/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	机械组成/ %			质地
					粘粒	粉粒	砂粒	
砖红壤	广东徐闻	4.84	1.17	7.03	59.53	21.36	19.11	粘壤土
红壤	江西鹰潭	4.95	1.76	14.30	56.23	21.27	22.50	粘壤土
黄红壤	安徽泾县	6.21	0.99	10.02	23.00	22.50	54.60	砂粘壤土
黄褐土	安徽合肥	6.50	1.54	14.40	38.51	33.57	27.92	壤粘土
砂姜黑土	安徽砀山	8.42	1.20	12.77	5.49	41.09	53.42	砂壤土
黄潮土	河南封丘	8.23	1.38	8.79	25.42	49.71	24.87	粉砂粘土
水稻土	安徽潜山	5.34	1.96	13.80	47.09	26.50	25.42	壤粘土
水稻土	安徽宣城	5.40	1.67	10.91	49.63	29.24	21.13	壤粘土

1.3 苄嘧磺隆的 HPLC 分析条件

所用仪器为 Agilent 1100 型高效液相色谱仪,配可变波长紫外检测器和 HP 化学工作站. 色谱操作条件: C_{18} Hypersil ODS 色谱柱 ($4.6\text{ mm}\times 200\text{ mm}$),流动相为甲醇/水 = 85/15,流速 1.0 mL/min ,检测波长 $\lambda = 254\text{ nm}$,进样量 $20\mu\text{L}$.该色谱条件下,苄嘧磺隆保留时间为 2.6 min .

2 结果与讨论

2.1 苄嘧磺隆的吸附等温线

图 1 是苄嘧磺隆在 8 种土壤上的吸附等温线.结果表明,苄嘧磺隆在 8 种土壤上的吸附均能很好地符合 Freundlich 方程,表 2 给出了苄嘧磺隆在土壤中吸附的 Freundlich 方程参数.一般认为吸附常数 K_f 代表吸附的程度与强弱.由图 1 和表 2 可以发现,苄嘧磺隆在 8 种土壤

上的吸附容量差别较大,其 K_f 值变化在 $1.22\sim 3.90$ 之间,说明吸附能力从弱到中等均有.其中 K_f 值越大,意味着苄嘧磺隆在该土壤上的吸附能力越强,流动性越弱.苄嘧磺隆在 8 种土壤上吸附量大小顺序为:红壤 > 潜山水稻土 > 宣城水稻土 > 黄褐土 > 砖红壤 > 黄潮土 > 黄红壤 > 砂姜黑土.

表 2 苄嘧磺隆在土壤中吸附的 Freundlich 方程参数

Table 2 The parameter of Freundlich sorption equation of bensulfuron-methyl in soils

土壤类型	K_f	$1/n$	r
砖红壤	2.1625	0.9397	0.9958
红壤	3.8989	0.7188	0.9939
黄红壤	1.8771	1.3241	0.9071
黄褐土	2.5055	0.5701	0.9860
砂姜黑土	1.2214	1.297	0.9930
黄潮土	1.9911	1.0762	0.9996
潜山水稻土	2.7674	0.9351	0.9975
宣城水稻土	2.6737	1.0975	0.9749

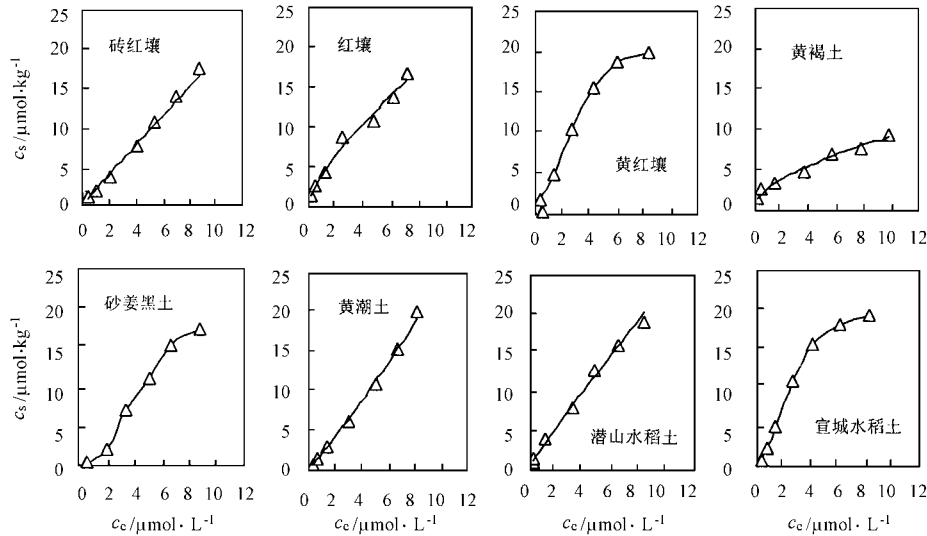


图 1 苄嘧磺隆在 8 种土壤上的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of bensulfuron-methyl in 8 soils

2.2 土壤性质对苄嘧磺隆吸附的影响

(1) 土壤有机质 一般认为土壤对农药的吸附能力大小, 主要与土壤的理化性质以及农药的本身性质有关^[4,5], 其中土壤的有机质含量是影响农药吸附量大小的一个重要因素^[6]. 有机质中含有大量的吸附活性官能团, 如羧基、酚羟基、羰基、乙醇羟基和甲基等. 几乎所有的有机农药分子都能与有机质生成氢键. 另外, 通过 IR、ESR、荧光等分析测试手段, 发现农药与有机质之

间还存在许多其它作用机理, 如共价键、离子键、配位键、范德华力、电荷偶极和偶极-偶极键等^[7]. 图 2A 给出了代表土壤对苄嘧磺隆吸附能力大小的吸附常数 K_f 与土壤有机质含量之间的关系. 由图 2 看出, 吸附常数 K_f 与土壤有机质含量呈显著正相关 ($r = 0.7393^*$, $p < 0.05$), 即有机质含量越高, 土壤对苄嘧磺隆的吸附能力越强. 类似地, Mitra^[5]、Shaw DR^[8]等均报道过有机质含量高的土壤对农药吸附能力强.

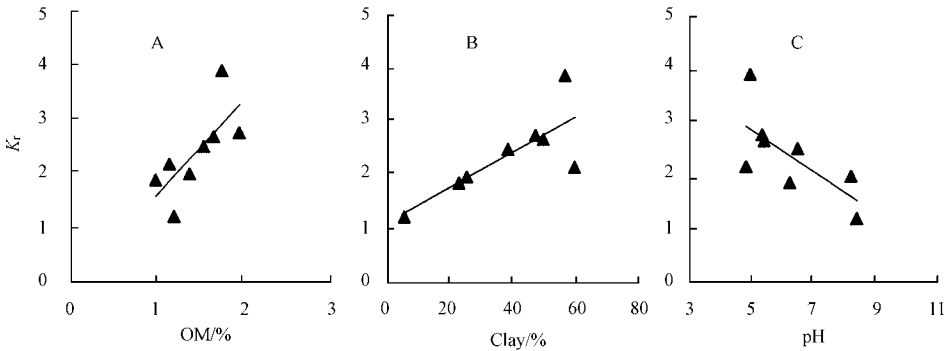


图 2 土壤性质对 Freundlich 方程吸附常数 (K_f) 的影响 (A. 有机质 B. 粘粒含量 C. 土壤 pH)

Fig. 2 Freundlich sorption coefficient (K_f) as influenced by physical and chemical properties of soils
(A. Organic matter B. Clay content C. pH)

(2) 土壤粘粒含量 土壤粘粒含量是影响农药土壤吸附的另一重要因素. 粘粒含量增加, 与农药接触的比表面积增大, 土壤对农药的吸附量增加. 此外, 粘粒中的主要成分粘土矿物如蒙脱石、伊利石、高岭石等对农药有很强的吸附作用^[9]. 图 2B 显示苄嘧磺隆在土壤中的吸附常数 K_f 与土壤粘粒含量呈显著正相关 ($r = 0.7751^*$, $p < 0.05$), 即粘粒含量越高, 土壤对苄嘧磺隆的吸附能力越强. 这与 Cavanna S^[10] 等得出的苄嘧磺隆在质地粘重土壤上吸附率高的结论一致.

(3) 土壤 pH 值 土壤 pH 影响农药在土壤

中的吸附性^[11]. 农药在土壤-水环境中的吸附平衡与该农药的 pK 值和土壤的 pH 有关, 它们决定了农药的解离或组合的程度, 分子、阳离子或阴离子形态的化合物被土壤吸附的程度和吸附能量是不同的, 而且吸附机制也是不同的.

图 2C 显示苄嘧磺隆在土壤中的吸附常数 K_f 与土壤 pH 值呈显著负相关 ($r = 0.7068^*$, $p < 0.05$), 即碱性土壤条件下, 吸附率较低, 酸性强的土壤对苄嘧磺隆的吸附能力强. 这与 T. Yuymca 报道的低 pH 和高有机质土壤对苄嘧磺隆吸附能力强的结论一致^[12].

苄嘧磺隆是一弱酸性化合物 (图 3), 当土

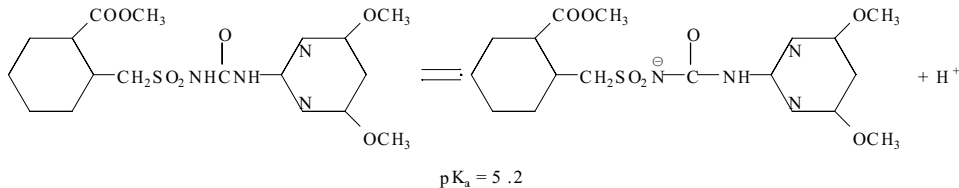


图 3 苄嘧磺隆的分子结构

Fig. 3 The molecule structure of bensulfuron methyl

壤 pH 值增加, 苄嘧磺隆分子电离为阴离子增多, 它与同样带负电的土壤胶体间的排斥将增大, 苄嘧磺隆在土壤上的吸附能力就显得很弱.

另外, 苄嘧磺隆在水中的溶解度随土壤 pH 的增加而增加, 25℃时在含有磷酸钠缓冲水溶液中的溶解度随 pH 变化而不同: pH5 时为 2.9 mg/L, pH6 时为 12 mg/L, pH7 时为 120 mg/L, pH8 时为 1200 mg/L. 低 pH 减少了苄嘧磺隆的溶解度, 增加了苄嘧磺隆的憎水吸附.

(4) 土壤阳离子交换量(CEC) 土壤 CEC 也是影响农药在土壤中吸附的因素之一. 当农药分子质子化后以离子形式存在时, 可与粘土矿物或腐殖质发生阳离子交换吸附. 此时土壤 CEC 的大小将直接影响农药在土壤上的吸附. 根据 Felsot 和 Dahm 对有机磷、氨基甲酸酯杀虫剂在不同土壤上吸附的研究, 吸附常数 K_f 与 CEC 存在极显著相关性^[13].

本实验中, 吸附常数 K_f 与土壤的 CEC 呈正相关, 但相关不显著(相关方程略).

2.3 苄嘧磺隆在土壤上的吸附自由能

根据吸附反应自由能与有机质吸附常数的关系式^[14]: $\Delta G = -RT \ln K_{OM}$, 其中 $K_{OM} = 100 K_f / OM\%$, 求出苄嘧磺隆在 8 种土壤上的吸附自由能为 11.45 ~ 13.38 kJ/mol (表 3), 因值均小于 40 kJ/mol^[15], 表明苄嘧磺隆在土壤上吸附以物理作用为主.

表 3 苄嘧磺隆在土壤上的吸附自由能(25℃)
Table 3 Free energy for bensulfuron-methyl sorption in soils at 25℃

土壤类型	OM/ %	K_f	K_{OM}	$\Delta G / kJ \cdot mol^{-1}$
砖红壤	1.17	2.1625	184.83	12.93
红壤	1.76	3.8989	221.53	13.38
黄红壤	0.99	1.8771	189.61	12.99
黄褐土	1.54	2.5055	162.69	12.62
砂姜黑土	1.20	1.2214	101.78	11.45
黄潮土	1.38	1.9911	144.28	12.32
潜山水稻土	1.96	2.7674	141.19	12.26
宣城水稻土	1.67	2.6737	160.10	12.58

3 结论

不同土壤类型对苄嘧磺隆的吸附量差异较大, 苄嘧磺隆在土壤中的吸附特性与土壤理化

性质有很大关系. 吸附常数 K_f 与土壤有机质、粘粒含量呈显著正相关, 与土壤 pH 呈显著负相关, 与土壤 CEC 呈正相关但相关不显著. 根据吸附反应自由能与有机质吸附常数的关系式, 求出苄嘧磺隆在 8 种土壤上的吸附自由能为 11.45 ~ 13.38 kJ/mol, 表明苄嘧磺隆在土壤上吸附以物理作用为主.

参考文献:

- 刘维屏, 季瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素——吸附和脱附. 中国环境科学, 1996, 16(1): 25 ~ 30.
- 蔡道基, 杨佩芝等. 化学农药环境安全性评价试验准则. 北京: 国家环境保护局, 1989. 2 ~ 13.
- 司友斌, 张瑾, 岳永德, 周东美. 除草剂苄嘧磺隆在环境中降解转化研究进展. 安徽农业大学学报, 2002, 29(4): 359 ~ 362.
- Jenks B M, Roeth F W, Martin A R, McCallister D L. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. Weed Sci., 1998, 46: 132 ~ 138.
- Mitra S, Bhowmik P C, Xing B. Sorption of isoxaflutole by five different soils varying in physical and chemical properties. Pestic. Sci., 1999, 55: 935 ~ 942.
- Mallawatantri A P, Mulla D J. Herbicide adsorption and organic carbon contents on adjacent low-input versus conventional farms. J. Environ. Qual., 1992, 21: 546 ~ 551.
- Nicola Sensi. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. The Science of the Total Environment, 1992, 123/124: 63 ~ 76.
- Shaw D R, Murphy G P. Adsorption and relative mobility of flumetsulam. Weed Sci., 1997, 45: 573 ~ 578.
- Cox L, Koskinen W C, Celis R, Yen P Y et al. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. Soil Sci. Soc. Am. J., 1998, 62: 911 ~ 915.
- Cavanna S, Garatti E, Rastelli E, Molinari G P. Adsorption and desorption of bensulfuron-methyl on Italian paddy field soils. Chemosphere, 1998, 37(8): 1547 ~ 1555.
- Stougaard R N, Shea P J, Martin A R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethaphr. Weed Science, 1990, 38: 67 ~ 73.
- Yumca T. Soil and water relationships on the behavior of bensulfuron-methyl under the paddy field condition. Weed Research, 1987, 32(4): 282 ~ 291.
- 杨景辉编著. 土壤污染与防治. 北京: 科学出版社, 1995. 289 ~ 300.
- 杨克武, 安凤春, 莫汉宏. 单甲脒在土壤中的吸附. 环境化学, 1995, 14(5): 431 ~ 435.
- Carter M C, Kilduff J E, Weber W J Jr. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents. Environ. Sci. Technol., 1995, 29: 1773 ~ 1780.