

除草剂草甘膦在土壤中的吸附行为

杨宏伟, 郭博书, 嘎尔迪

(内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022, Email: Yanghw @imnu.edu.cn)

摘要:研究了除草剂草甘膦在 3 种土壤中的吸附行为, 观察了 pH 和离子强度等因素对吸附的影响. 结果表明:草甘膦在 3 种土壤中的吸附过程均符合一级动力学规律, 吸附等温线均为直线, 吸附常数 K_d 2.2207 ~ 3.5280 mL/g; 随着离子强度的降低, 草甘膦在 3 种土壤中的吸附量明显增大; 随着 pH(9~3) 逐渐减小, 草甘膦在呼和浩特特市土壤和东胜土壤中的吸附量增大, 在杭锦 2 号土中的吸附量先增大, 在 pH=7 时达到最大值, pH=5 时开始下降, 下降到 4 时的吸附量与 pH=9 时的相等.

关键词:除草剂; 草甘膦; 土壤; 吸附

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0158-05

Adsorption Behaviors of Herbicide Glyphosate on Soils

YANG Hongwei, GUO Boshu, GA Erdi

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Normal University Huhhot 010022; Email: Yanghw @imnu.edu.cn)

Abstract: The adsorption behaviors of herbicide glyphosate on three soils were studied. The influence of pH value and ion strength on adsorption was discussed. It was shown that the adsorption dynamic process of glyphosate on three soils all was first order reaction, and the adsorption isotherms all were linear, adsorption coefficients K_d ranged from 2.2207 ~ 3.5280 mL·g⁻¹. The adsorption percentage of glyphosate on three soils increased with the ionic strength decrease. The adsorption percentage of glyphosate on the Huhhot soil and Dongsheng soil increased with pH value gradually decrease(9~3), and the adsorption percentage on the Hanging 2 soil early increased and late decreased with pH value gradually decrease(9~3).

Key words: herbicide; glyphosate; soil; adsorption

草甘膦是除草活性最强的有机磷农药. 它杀草谱广, 能有效控制危害最大的杂草 76 种; 它杀草力强, 能防除一些其它除草剂难以杀灭的多年生深根恶性杂草. 因而被誉为现代农药史上的一个重大发现, 在国内外被广泛使用. 除草剂的大量使用, 一方面对保证我国农业高产丰收起到了重要的作用; 另一方面对地表和地下水造成了巨大的威胁. 人们对用于土壤中的除草剂进行过广泛的研究^[1~5], 但对草甘膦在土壤中的吸附行为研究较少, 特别是除草剂草甘膦的吸附量与土壤性质的关系. 因此, 笔者取了 3 种不同类型的土壤, 它们分别取自内蒙古地区的呼和浩特市南郊菜地, 东胜南部农田, 杭锦旗锡泥镇地表十米以下的杭锦 2 号土. 杭锦 2 号土为目前国内所发现陆相湖盆沉积形成的巨厚层的富含稀土元素和稀有元素的土壤. 已有研究机构对杭锦 2 号土进行了研究, 结果表明: 改性和加工后的杭锦 2 号土在处理化工和农药生产废水中有良好活性. 本文研究了草甘膦在上述 3 种土壤中的吸附行为, 并探讨了环境条件如离子强度及 pH 的改变对吸附行为的影响.

1 材料和方法

1.1 仪器与材料

722N 型分光光度计; FA2004 型电子天平; pHs-2c 型数显精密酸度计; SHA-水浴恒温振荡器; LD-10 自动高速离心机以及高压灭菌锅; 市售 10% 草甘膦水剂; KH₂PO₄、K₂S₂O₈、钼酸铵和抗坏血酸均为分析纯; 样品的采集与概况见表 1.

1.2 测定条件的选择

有机磷农药草甘膦浓度的测定采用的是磁钼蓝分光光度法^[6], 选择的最大吸收波长是 710nm; 制作了标准曲线, 由含磷量为 0.005024 mg/mL 的标准溶液分别取 0.5, 1.00, ..., 20.00 mL, 定容在 100 mL 容量瓶中, 显色测其吸光度, 制作浓度—吸光度标准曲线, 标准曲线略; 显色时间选择在 1/2 h, 显色温度为 25℃.

收稿日期: 2003-11-04; 修订日期: 2004-02-04

基金项目: 内蒙古高等学校自然科学基金资助项目(ZD99152); 内蒙古自然科学基金资助项目(20001301)

作者简介: 杨宏伟(1961~), 女, 副教授. 主要研究方向为有机污染物的环境污染化学.

表 1 土壤样品概况

Table 1 Abstract of the sample soil								
土壤 编号	采样地理位置	采样时间	pH ($V_{H_2O}:V_{soil}=5:1$)	样品概况	矿物类型	粘粒 / $g \cdot kg^{-1}$	有机质 / $g \cdot kg^{-1}$	CEC / $cmol(+) \cdot kg^{-1}$
1	39.8°N, 110°E 内蒙古东胜	2003-04-04	8.15	黄褐色	黄土母质	128	25	10.80
2	40.8°N, 111.7°E 呼和浩特市东瓦窑乡		8.08	黑褐色	冲积洪积母质	305	19	19.44
3	39.8°N, 108.7°E 内蒙古杭锦旗锡泥镇	2003-03-30 由内蒙古师大杭 锦 2 号土研究所提供	9.10	砖红色	风沙土质	355	4	0.22

1.3 草甘膦浓度的测定

将草甘膦分步稀释至所需浓度，加入一定量的氧化剂 $K_2S_2O_8$ 溶液，混合后置于高压分解瓶中，扎紧塞子放入高压灭菌锅中加热，达 120℃后，保持 30 min。待草甘膦冷却后即转化为无机磷酸盐^[7]，取出加入显色剂显色测其吸光度，待测样品的测定条件同标准曲线一致。

根据测得的草甘膦的含磷量，进而可计算出草甘膦的浓度，设置 5 个平行样，每批样品均作试剂空白，并从测定结果中扣除空白值。经标定草甘膦浓度为 13.3300g/L (含磷量为 2.4450g/L)，测定 5 次相对标准偏差为 1.1 %。测定下限为 0.021 μg/mL，在 0.05 ~ 1 μg/mL 范围内完全符合比尔定律。

1.4 吸附等温线的测定

取 10g 土样于碘量瓶中，分别加入不同量已知浓度的草甘膦水溶液 50 mL，密封后在 25℃时恒温振荡 24h，离心分离(2 500r/min)10 min。然后取上清液按本文 1.3 所述的实验步骤进行。同时作 50 mL 水土壤体系空白并减去空白值，得到液相草甘膦的平衡浓度 c_{eq} (μg/mL)；差减法可计算出土壤对草甘膦的吸附量 c_s (μg/g)：

$$c_s = (c_0 - c_{eq}) V / W \tag{1}$$

式中， c_0 为水相草甘膦的初始浓度 (μg/mL)， V 为

液相体积 (mL)， W 为所加土壤重量 (g)。

pH、离子强度对吸附等温线的影响，吸附动力学实验的方法与步骤与此类似，只是吸附动力学实验按一定时间间隔取出液相，取出液为 0.5 mL。

2 结果分析

2.1 草甘膦在 3 种土壤上吸附的吸附动力学

吸附动力学的实验结果表明：开始 1h 之内，草甘膦在杭锦 2 号土上的吸附量达到吸附平衡量的 98 %，呼和浩特市土壤 80 %，东胜土壤 40 % 以上，然后变化趋于平缓，即草甘膦在土壤上的吸附可分为 2 个阶段：快速吸附阶段和慢吸附阶段，在 4h 之内 3 种土壤吸附草甘膦的量均达到了稳定值，快速吸附阶段完成，这种吸附是一种表面吸附所需时间较短。接着的慢吸附阶段则是草甘膦向土壤中的有机质和矿物质结构中迁移和扩散^[8]，这一过程需要较长的时间即 4h 到 12h (如图 1)，吸附基本达到平衡。

对草甘膦的吸附过程进行分析，由一级动力学方程 $dc/dt = -kc$ 积分得：

$$\ln(c_m - c_s) = -kt + \ln c_m$$

式中， c_m 为土壤吸附草甘膦的饱和吸附量。

以 $\ln(c_m - c_s)$ 对 t 作图可得一条直线 (如图 2)，其回归方程和拟合动力学方程如表 2。

表 2 草甘膦在不同土壤上吸附的 $\ln(c_m - c_s)$ - t 关系

Table 2 $\ln(c_m - c_s)$ vs t for glyphosate in different soils

土壤名称	回归方程	R^2	拟合动力学方程	平衡时间/h
呼和浩特市土壤	$\ln(c_m - c_s) = -1.5180t + 5.89$	0.9966	$c_s = 361.4(1 - e^{-1.5180t})$	4
东胜土壤	$\ln(c_m - c_s) = -0.7481t + 5.63$	0.9854	$c_s = 278.77(1 - e^{-0.7481t})$	4
杭锦 2 号土	$\ln(c_m - c_s) = -0.8031t + 5.03$	0.9650	$c_s = 152.29(1 - e^{-0.8031t})$	1

由图 1、图 2 和表 2 可以看出：草甘膦在 3 种土壤上的吸附均符合均一级动力学规律；杭锦 2 号土达吸附平衡的时间最短，在 1h 之内吸附量就迅速达到了稳定值。这是由于杭锦 2 号土是从地表 10 m 以下开采出来的，未受到环境污染，表面吸附活性位置多，二是杭锦 2 号土表面与草甘膦之间存

在较强的作用力^[9]；吸附量顺序为：呼和浩特市土壤 > 东胜土壤 > 杭锦 2 号土。吸附量大的土壤表明净化能力强。综合土壤的性质 (见表 1)，3 种土壤中呼和浩特市土壤的保肥力缓冲力较好，其顺序为：呼和浩特市土壤 > 东胜土壤 > 杭锦 2 号土，这一顺序与吸附量顺序一致。但是，由于呼和浩特市土壤取

于呼和浩特市南郊东瓦窑乡蔬菜大田,长期施用化肥农药,其现状值含磷量高为 0.071 22 mg/g,是东胜土壤和杭锦 2 号土的 18 ~ 30 倍.近年来关于农田磷素的形态,土-水释放以及流失风险的研究报道甚多^[10~13],刘远金等对菜地磷素积累的研究认为,菜地富磷化程度高,溶解性磷负荷大,是农业非点源污染控制的优先对象.因此,对于呼和浩特市土壤,通过农业生产措施来调节含磷化肥农药的施用,控制向其排放磷具有紧迫的现实意义.

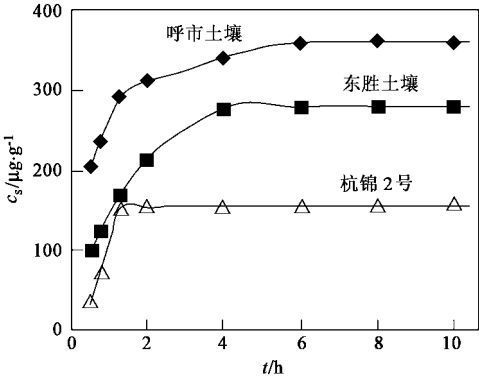


图 1 草甘膦吸附速率曲线

Fig.1 Adsorption rate curve for glyphosate

2.2 草甘膦吸附等温线形式的确立

表 3 草甘膦在土壤上等温吸附数据的不同等温方程拟合结果比较

Table 3 Comparison of different isotherm equation to fit sorption isotherm data for glyphosate in soils

土壤名称	线性吸附等温式		Freundlich 吸附等温式			Langmuir 吸附等温式		BET 吸附等温式	
	K	R ²	K _d	1/n	R ²	R ²	R ²	R ²	R ²
呼和浩特市土壤	3.5280	0.9884	47.12	0.5744	0.9841	0.9073		0.2313	
东胜土壤	3.0683	0.9780	25.56	0.6129	0.9230	0.6736		0.2897	
杭锦 2 号土	2.2207	0.9989	14.12	0.6872	0.9638	0.9768		0.9182	

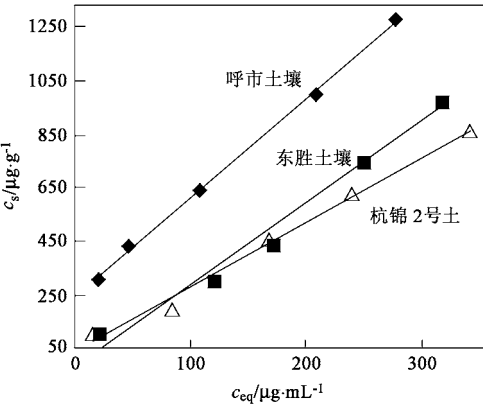


图 3 草甘膦吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherm curve for glyphosate

附等温方程式描述相对合理.这时分配常数 K_d 等于吸附常数 K .草甘膦在土壤上得分配常数 K_d 因各实验所用土壤的性质不同也各不相同从 2.2207 mL/g ~ 3.5280 mL/g.

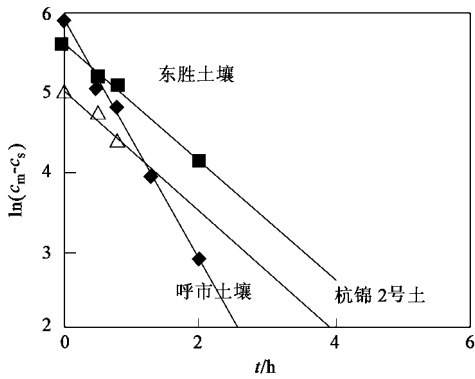


图 2 草甘膦 $\ln(c_m - c_s) - t$ 关系图

Fig.2 Curve of $\ln(c_m - c_s) - t$ for glyphosate

用 BET, Langmuir, Freundlich 及线性等温线方程对实验数据进行拟合,并且比较相关系数,回归结果列表 3.

线性吸附等温线方程为:

$$c_s = K_d c_{eq} \tag{2}$$

由实验数据绘制的吸附等温线示于图 3,由图 3 可见其吸附等温线呈直线型.从表 3 可以看出,实验数据用线性方程式拟合的 R^2 值总大于用 BET, Langmuir, Freundlich 方程回归的 R^2 值.表明该除草剂草甘膦在 3 种土壤上等温吸附用线性吸

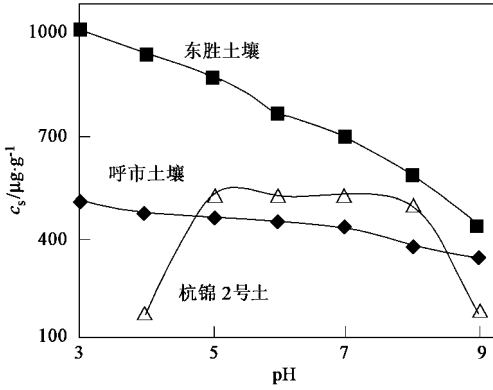


图 4 草甘膦 c_s 与 pH 关系图

Fig.4 Curve of c_s vs pH for glyphosate

2.3 吸附机理

关于非离子型有机磷农药在土壤上的吸附规律有研究表明:对非离子有机化合物其吸附等温线常常为线性^[15~18].Chiou^[19, 20]等认为线性等温线,

放热量小,吸附质间无竞争是分配吸附的重要特征. 本文研究草甘膦在内蒙古地区 3 种土壤上的吸附等温线均呈直线型,说明它在土壤上的吸附可能与其在土壤有机质中的分配作用有关,其原因是非离子型有机磷农药草甘膦易溶于土壤有机质,当其在水-土壤体系中分配时,服从溶解平衡原理,溶质的吸附等温线不会有变化所以呈线性关系. 表 3 表明:草甘膦在 3 种土壤上的分配常数 K_d 为 $2.2207 \text{ mL/g} \sim 3.5280 \text{ mL/g}$ 变化不大. 本实验的 K_d 值与 Donigian 和 Carsel^[21] 估计的 $K_d = 0.26 \sim 6.6 \text{ mL/g}$ 比较接近,但比 Gaston^[22] 的 $K_d = 0.03 \text{ mL/g}$ 大一个数量级.

2.4 土壤的性质及改变水-土壤体系的 pH 对吸附草甘膦的影响

当土壤有机碳含量大于 0.1 % 时,土壤有机质在土壤吸附非离子型有机化合物中占主导地位^[23]. 对草甘膦在 3 种土壤中的分配系数 K_d 分别与土壤的有机质、粘粒、CEC 及实验的 pH 进行分析,结果发现:分配系数 K_d 与上述因素有一定的相关性,分配作用通常与土壤有机质密切相关. 另外,土壤对草甘膦的吸附强弱次序同土壤的 pH 有关,如表 3, pH 高, K_d 大.

改变水-土壤体系的 pH 对土壤吸附草甘膦有重要的影响,而且土壤类型不同影响也不同. 图 4 表明:呼和浩特市土壤和东胜土壤的吸附量随着 pH 增大而减小. 草甘膦的化学结构式为 $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$,其分子中含有 3 个可电离的活性氢,各级电离常数分别为 $\text{p}K_{a1} = 2.3$, $\text{p}K_{a2} = 5.9$, $\text{p}K_{a3} = 10.9$ ^[14]. 在实验的 pH (3 ~ 9) 值范围内,随着 pH 值的增大,水溶液中草甘膦的离子形态比例增加,而离子形态具有较高的亲水性,不容易被吸附. 当 pH 大于 8 时土壤表面以 OH^- 为主,草甘膦负离子与土壤表面所带负离子形成相斥的作用力,造成草甘膦在土壤颗粒物上的吸附进一步减小;杭锦 2 号土的吸附量随着 pH 增大先增大,在 pH = 5 时达到最大值,直到 pH = 7 时吸附量开始下降,下降到 pH = 9 时的吸附量与 pH = 4 时的相等,这一方面是静电作用和伦敦-范德华疏水力共同作用的结果,另一方面杭锦 2 号土当水土比为 5:1 时 pH = 9.1,自然条件下的杭锦 2 号土活性偏低(见表 3 $K_d = 2.2207 \text{ mL/g}$),但酸化以后活性增加. 实验表明:在弱酸性条件下 (pH = 5 ~ 7),杭锦 2 号土吸附草甘膦的活性最大.

2.5 离子强度对吸附的影响

图 5 图 6 和图 7 可以看出:不同浓度 NaCl 为电解质条件下草甘膦的吸附情况,随着离子强度的增大草甘膦的吸附量降低,原因是,随着离子强度的增大,从土壤中脱附而进入液相的表面活性剂增多,从而使土壤吸附能力下降. 同时进入液相的表面活性剂增大了草甘膦在水中的溶解,造成其在固相的吸附量进一步下降;另一方面是由于在水-土体系中土壤矿物质除吸附离子型物质外,还与水分子发生偶极作用,它们几乎占据了剩余的全部位置,使草甘膦很难吸附在矿物质表面的吸附位上,从而使其与土壤表面作用力减弱. 在这种情况下,提高离子强度使得电解质离子与草甘膦竞争表面活性,土壤表面对电解质离子存在专属吸附现象,从而导致在离子强度增加时吸附量明显减小. 此外,2 种浓度 NaCl 对 3 种土壤吸附草甘膦的影响还有一个共同点. 即水-土体系达吸附平衡后,平衡液浓度

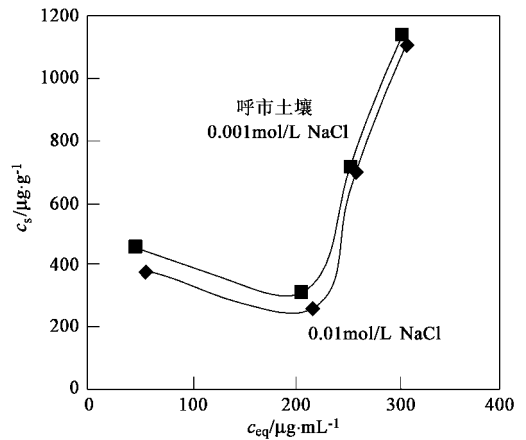


图 5 不同离子强度的草甘膦吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherm curve for glyphosate in each ionic strength

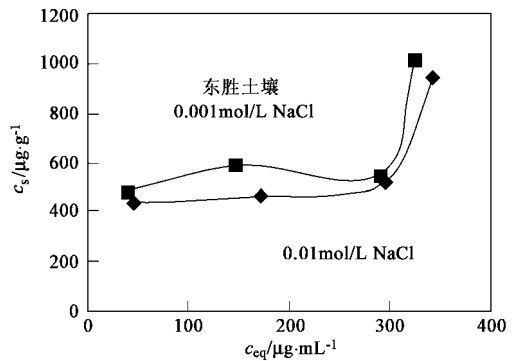


图 6 不同离子强度的草甘膦吸附曲线
Fig. 6 Adsorption isotherm curve for glyphosate in each ionic strength

c_{eq} 大约分别为 215(呼) $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、329(东) $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、240(杭) $\mu\text{g}/\text{mL}$, 对应的 c_s 有最小值, 与未加 NaCl 的吸附相比, 是一条曲线。

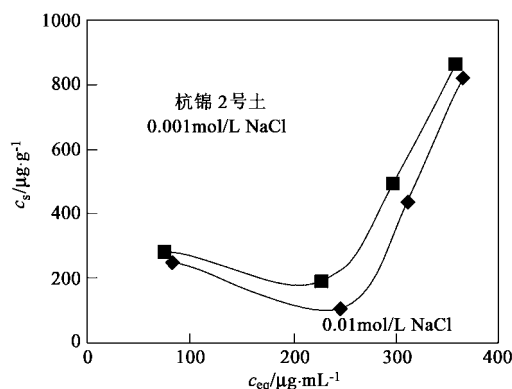


图7 不同离子强度的草甘膦吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherm for glyphosate in each ionic strength

3 结论

除草剂草甘膦在3种土壤上的吸附均为一级动力学规律, 吸附等温线均符合线性方程, 在土壤上得分配常数 K_d 为 2.2207 $\text{mL}/\text{g} \sim 3.5280 \text{ mL}/\text{g}$ 。呼和浩特市土壤吸附量最大, 但它富磷化程度高, 有必要通过调节含磷化肥农药的施用, 控制向其排放磷; 通过研究分析发现, 影响草甘膦在土壤中的吸附行为的主要因素除原土壤的有机质、粘粒、CEC 和 pH 外, 改变水土体系的 pH 和离子强度是影响草甘膦在3种土壤中吸附的重要因素。草甘膦在3种土壤中吸附量均随离子强度的降低明显增大; 随着 pH 逐渐减小, 草甘膦在呼和浩特市土壤和东胜土壤的吸附量增大, 在杭锦2号土中的吸附量先增大后减小, 在弱酸性条件下 ($\text{pH} = 5 \sim 7$), 杭锦2号吸附草甘膦的活性最大。

致谢: 本工作得到了内蒙古师范大学杭锦2号研究所以及地理科学学院的大力支持; 赵忠林、段元、吕三虎等同志参与了部分实验工作, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] Sato T, Kohnosu S, hartwing J F. Adsorption of Butachlor to Soil. [J]. *Agric Food Chem.*, 1987, **35**: 397 ~ 402.
- [2] Wang Q, Yang W, Liu W. Adsorption of Acetanilide Herbicides on Soils and Its Correlation with soil Properties[J]. *Pestic Sci.*, 1999, **55**: 1103 ~ 1108.
- [3] Mallawatantri AP, Mulla D J. Herbicides Adsorption and Organic Carbon Contents on Adjacent Low-Input Versus Conventional Farms[J]. *Environ. Qual.*, 1992, **21**: 546 ~ 551.
- [4] Moreale A, Bladel R, Behaviour of 2,4-D in Belgian soils[J].

Environ. Qual., 1980, **9**: 627 ~ 633.

- [5] 叶常明, 雷志芳, 王杏君. 丁草胺在土壤中的吸附及环境物质的影响[J]. *环境化学*, 2003, **22**(1): 14 ~ 18.
- [6] 冯旭东, 杨义燕, 翟福平, 等. 敌百虫萃取分离的研究[J]. *环境化学*, 1999, **18**(20): 141 ~ 145.
- [7] 日本工业用水协会编定. 水质分析法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 220 ~ 230.
- [8] McDowell R Sharpley A N, Brooks P, *et al.* Relationship between soil test phosphorus and phosphorus release to solution [J]. *Soil Science*, 2001, **166**(2): 137 ~ 149.
- [9] Von oepen B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar compounds to soil: processes, measurements and experience with the applicability of the modifide OECE-Guideline 106[J]. *Chemosphere*, 1991, **22**: 285 ~ 304.
- [10] Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N, Smith D. Studies in adsorption, Part IV. A system of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids[J]. *Chem. Soc.*, 1990, **3**: 3973 ~ 3993.
- [11] 刘远金, 卢瑛, 陈俊林, 等. 广州城郊菜地土壤磷素特征及流失风险分析[J]. *土壤与环境*, 2002, **11**(3): 237 ~ 240.
- [12] Austin N R, Berbard P J, Collins M D P. Phosphorus losses in irrigation runoff from fertilized pasture. [J]. *Environ. Qual.*, 1996, **25**: 63 ~ 68.
- [13] Lambert S M, Omega. A Useful Index of Soil Sorption Equilibria [J]. *Agric. Food Chem.*, 1986, **16**: 340 ~ 343.
- [14] 陈云. 除草剂草甘膦的性质和应用[J]. *湖北化工*, 1995, **20**(2): 10 ~ 12.
- [15] 李克斌, 刘维屏, 周瑛, 等. 灭草松在土壤中吸附的支配因素[J]. *环境科学*, 2003, **24**(1): 126 ~ 130.
- [16] Chattoraj D K, Birdi K S. Adsorption and the Gibbs surface excess [M]. New York: Pleum Press, 1984. 278.
- [17] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002. 220 ~ 235.
- [18] 金相灿. 有机化合物化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999. 23 ~ 37.
- [19] Chiou C T. In reactions and movement of organic chemicals in soils [A]. In: Brown B L. *Soil Scienc Society of America* [C]. Madison, WI: 1989, Chapter 1.
- [20] Fontaine D D, Lebmann R G, Miller J R. Soil adsorption of neutral and anionic forms of a sulfonamide herbicide, flumet-sulam. [J]. *Environ Qual.*, 1991, **20**: 759 ~ 762.
- [21] Donigian A S, Carsel R F. Modeling the impact of conservation tillage practices on pesticide concentration in ground and surface waters [J]. *Environ Toxicol Chem.*, 1987, **6**: 241 ~ 250.
- [22] Caston L A, Locke M A, Zablotowicz R M. Sorption and degradation of bentazon in conventional and no till dundee soil [J]. *J Environ Qual.*, 1996, **25**: 120 ~ 126.
- [23] Northcott G L, Jones K C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment [J]. *Environ Pollution*, 2000, **108**: 19 ~ 43.