

苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究

刘振宇 郭会琴 何欢 杨绍贵 孙成*

(南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京 210093)

摘要 采用批量平衡实验方法 研究了除草剂苯噻草胺在 5 种不同性质土壤中的吸附与解吸行为 并探讨了土壤有机质及溶液 pH 值对吸附的影响. 结果表明 线性方程与 Freundlich 方程均能较好地拟合苯噻草胺在土壤中的吸附等温线. 计算得到苯噻草胺在 5 种土壤中的碳标化分配系数 K_{oc} 在 $849.5 \sim 1\,818.8\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间 说明土壤对苯噻草胺有较强的吸附能力. 苯噻草胺在土壤中的分配系数 K_d 、Freundlich 常数 K_f 以及 $K(1/n)$ 与土壤有机质含量均呈显著正相关. 通过过氧化氢去除有机质后 土壤对苯噻草胺的吸附大大降低 说明土壤有机质是影响苯噻草胺在土壤中吸附的主要因素. 对于同种土壤而言 苯噻草胺的吸附量随 pH 值的增大而减小. 解吸实验表明 苯噻草胺在土壤中的解吸过程具有一定的滞后性 推测其在土壤中的迁移能力较差.

关键词 苯噻草胺 土壤 吸附 解吸 有机质 pH 值

中图分类号:X131.3;X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)06--

Sorption and Desorption Behavior of Herbicide Mefenacet on Soils

LIU Zhen-yu, GUO Hui-qin, HE Huan, YANG Shao-gui, SUN Cheng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract The sorption-desorption experiments of the herbicide mefenacet on five soils with different physicochemical properties were conducted using batch equilibrium methods and the effects of soil organic matter and pH value on sorption of this herbicide were also investigated. The results showed that the sorption and desorption behaviors of mefenacet on soils could be well described by both the linear model and Freundlich model. Sorption distribution coefficients K_{oc} for five tested soil are between $849.5\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $1\,818.8\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, which shows that mefenacet can be well adsorbed on soils. It is found that the linear sorption coefficient, K_d , the Freundlich constants, K_f , and $K(1/n)$, showed good correlation with organic matter content (OM) in soils. It is obviously suggested that organic matter was the dominant factor affecting the sorption of mefenacet on soils. For the same soil, the sorption amount of mefenacet decreased with the increase of pH value. The desorption hysteresis of mefenacet was revealed in the single-cycle sorption and desorption experiments, which indicated a weak transferability of this herbicide in soils.

Key words mefenacet; soil; sorption; desorption; organic matter; pH value

苯噻草胺 (mefenacet, 2-(1- β -苯并噻唑-2-氧基)- N -甲基乙酰苯胺) 是一种酰胺类选择性内吸传导型除草剂, 主要用于防除移栽水田中以稗草为主的禾本科杂草. 苯噻草胺在一些亚洲国家被广泛使用^[1], 在这些国家的河流和湖泊中经常能检测到苯噻草胺^[2]. 该除草剂在我国于 1998 年开始获得登记, 生产、使用量呈逐年上升趋势^[3].

苯噻草胺的稳定性好, 在土壤中不易被微生物降解. 张承东等^[4]的室内研究表明, 苯噻草胺在不同土壤中的生物降解半衰期为 46 ~ 174 d 不等. 苯噻草胺的使用会导致水稻植株变高, 根长缩短, 并破坏水稻体内的活性氧平衡^[5]. 苯噻草胺对藻类^[2]和大型蚤^[6]具有一定的毒性, 对土壤呼吸有明显的抑制作用^[7]. 因此, 苯噻草胺的环境行为及其对环境的影响一直受到研究者的关注.

除草剂在水-土壤界面间的吸附和解吸过程是影响其在环境中归趋、生物可利用性以及持久性的

重要因素^[8]. 本研究选择 5 种不同理化性质的土壤对苯噻草胺进行吸附-解吸实验, 分析土壤性质与苯噻草胺吸附之间的关系, 并探讨土壤有机质及溶液 pH 值对吸附的影响, 以期为进一步研究苯噻草胺在土壤中的迁移转化等环境行为提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

5 种供试土壤分别采自我国的不同地区, 经自然风干后过 60 目筛, 储存于广口玻璃瓶中备用. 土壤基本性质列于表 1, 其测定方法参照文献^[9].

1.2 仪器与试剂

收稿日期: 2008-07-08; 修订日期: 2008-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20677025); 江苏省社会发展项目 (BS2006052); 镇江市社会发展项目 (SH2006076); 南京大学研究生科研创新基金项目

作者简介: 刘振宇 (1984 ~) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学. E-mail: hkzhenyu@163.com

* 通讯联系人, E-mail: envidean@nju.edu.cn

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of five tested soils

土样名称	采样地	pH (土:水=1:1)	有机质(OM) /g·kg ⁻¹	阳离子交换量(CEC) /cmol·kg ⁻¹	物理黏粒(<0.01 mm) 所占质量分数/%	土壤质地
黑土	吉林公主岭	5.30	26.8	32.5	38.8	中壤土
潮土	河北衡水	7.82	18.5	17.7	43.6	轻粘土
水稻土	湖北潜江	7.61	21.6	14.7	30.8	中壤土
红壤	江西鹰潭	5.03	15.1	11.6	62.0	轻粘土
黄棕壤	山东莱阳	5.73	10.0	5.0	9.0	紧砂土

Agilent 1200 高效液相色谱(HPLC ,美国 Agilent 公司);Sigma 3K15 冷冻高速离心机(德国 Sigma 公 司);旋转混合器(金坛市维诚实验器材厂);PHS-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)。

苯噻草胺原药由江苏常隆化工有限公司提供 , 纯度 ≥ 96 % ,熔点为 134.8℃ ,水中溶解度(20℃)为 4 mg·L⁻¹ ,*K*_{ow} 为 1 700 ,其结构式见图 1 ;甲醇为色谱 纯(美国 Tedia 公司);其余试剂均为分析纯 ;HPLC 用水为超纯水 ,其余用水为去离子水。

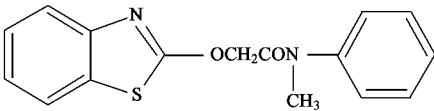


图 1 苯噻草胺的结构式

Fig.1 Molecular structure of mefenacet

1.3 实验方法

1.3.1 苯噻草胺在土壤中的吸附

苯噻草胺在土壤中的吸附采用批量平衡实验方 法 ,准确称取一定量土壤样品于 22 mL 玻璃离心瓶 中 ,加入 20 mL 背景电解质溶液。背景电解质为 0.02 mol·L⁻¹ NaCl 和 200 mg·L⁻¹ NaN₃(抑菌剂)溶液。由 于苯噻草胺在土壤中的溶解度较小 ,先将苯噻草胺 配制成高浓度的甲醇储备液(2 051.3 mg·L⁻¹) ,然后 用微量进样器准确取一定量的储备液于土水悬浊液 中。为了避免共溶效应 ,甲醇的体积不超过溶液总体 积的 1%。加入苯噻草胺储备液后 ,盖上带聚四氟乙 烯垫片的盖子 ,在室温条件下于旋转混合器中平衡 72 h(预实验表明 ,体系在 72 h 内可达到平衡)。吸附 平衡后 ,3 500 r/min 离心 15 min ,取 1 mL 上清液用于 测定平衡溶液中苯噻草胺的浓度 ,根据差减法计算 苯噻草胺的吸附量 ,每组实验做 2 份平行。无土对照 实验表明 ,实验过程中因挥发、降解和瓶壁吸附而造 成的苯噻草胺的损失可忽略不计。

1.3.2 苯噻草胺在土壤中的解吸

吸附实验结束后立即进行解吸实验 ,将上清液

全部取出 ,然后再加入等体积的空白背景电解质溶 液 ,其余步骤同吸附实验。

1.3.3 去除有机质土壤对苯噻草胺的吸附

为考察土壤有机质对土壤吸附苯噻草胺的影 响 ,根据 1.3.1 的实验结果 ,选择吸附量较大的 2 种 土样——黑土(酸性)和水稻土(弱碱性)去除有机质 后进行吸附实验。采用过氧化氢处理的方法去除土 壤有机质 ,称取 20 g 风干并过 60 目筛的土样于 500 mL 烧杯中 ,先加少量的蒸馏水使之润湿 ,然后加 30% H₂O₂ 10 mL ,搅拌混合后盖好表面皿 ,70 ~ 80℃ 水浴上加热氧化。期间经常搅拌土样 ,待泡沫消失 时 ,继续滴加 H₂O₂ ,直至土色变淡 ,无反应为止 ,过 量的 H₂O₂ 煮沸去除 ,冷却风干后重新过筛备用。处 理过后的土样 ,按 1.3.1 的方法做吸附实验。

1.3.4 溶液 pH 值对苯噻草胺吸附的影响

以黑土和水稻土为例 ,通过 1 mol·L⁻¹ HCl 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 调节悬浮液的 pH 值 ,加入苯噻草胺 的初始浓度均为 2.0 mg·L⁻¹。其余步骤与吸附实验 相同。

1.3.5 苯噻草胺的分析方法

溶液中苯噻草胺的浓度采用高效液相色谱法测 定 ,液相色谱柱为 4.6 × 150 mm ZORBAX SB-C18 柱 (美国 Agilent 公司)。流动相为甲醇和水(75:25 ,体积 比) ,流速为 1 mL·min⁻¹ ,柱温为 30℃ ,进样量为 20 μL ,检测器为 DAD 检测器 ,检测波长为 220 nm。

2 结果与讨论

2.1 苯噻草胺在土壤中的吸附等温线

苯噻草胺在 5 种供试土壤中的吸附等温线如图 2 所示 ,分别采用线性方程(式 1)和 Freundlich 方程 (式 2)对苯噻草胺的吸附等温线进行拟合 ,并通过 式(3)计算苯噻草胺在土壤中的碳标化分配系数 *K*_{oc}。2 种方程的拟合参数及 *K*_{oc} 如表 2 所示。

$$q = K_d c_e \tag{1}$$

$$q = K_f c_e^{1/n} \tag{2}$$

$$K_{oc} = K_d/f_{oc} \quad (3)$$

式中, q 为土壤中苯噻草胺的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); c_e 为平衡溶液中苯噻草胺的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_d 为分配

系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_f 为 Freundlich 常数 [$\text{mg}^{1-1/n} \cdot (\text{L}^{1/n} \cdot \text{kg})^{-1}$]; $1/n$ 为经验常数, 表示等温线的非线性程度; f_{oc} 为土壤有机碳含量。

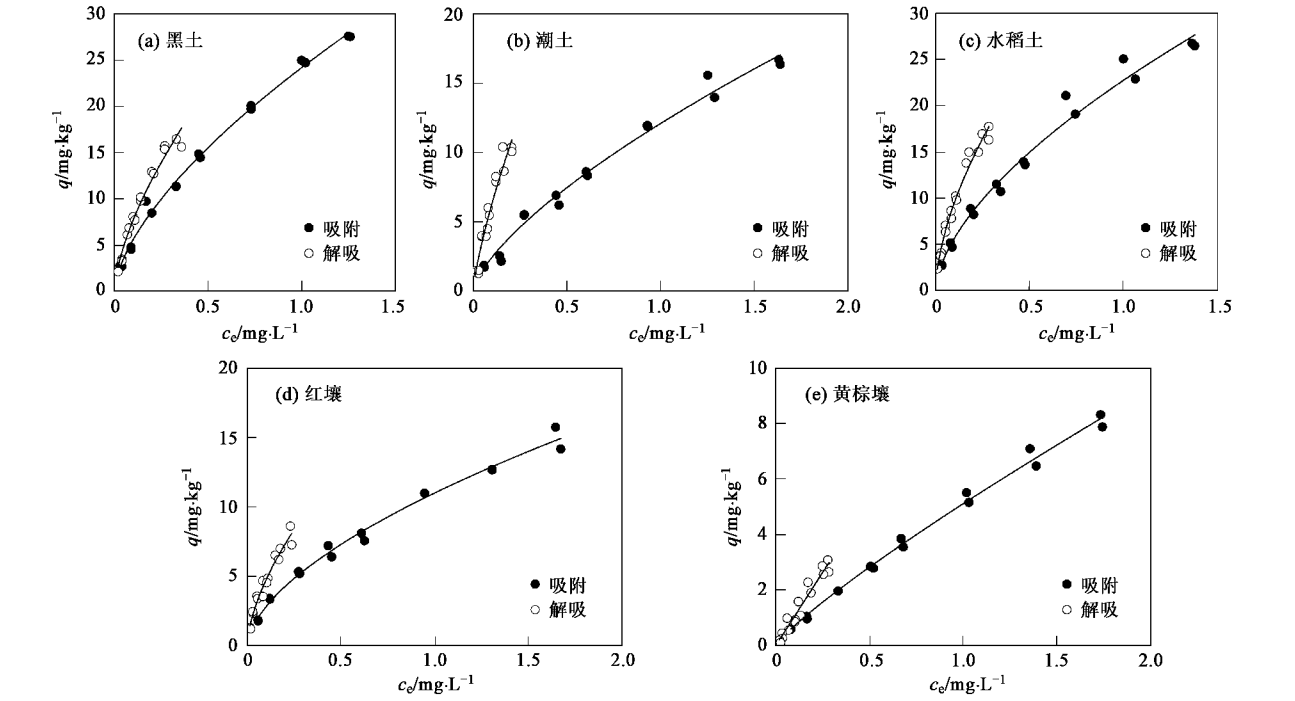


图 2 苯噻草胺在 5 种土壤中的吸附 – 解吸等温线

Fig.2 Sorption-desorption isotherms of mefenacet in five tested soils

从表 2 可以看出, 线性方程能较好地拟合苯噻草胺在不同土壤中的吸附等温线 ($r > 0.97$), 说明苯噻草胺在土壤中的吸附可能以在土壤有机质上的分配作用为主. 但是 Freundlich 方程拟合的结果 ($r > 0.99$) 优于线性拟合, 拟合参数中, $1/n$ 值均小于 1, 说明苯噻草胺在土壤中的吸附为非线性吸附. 一般认为疏水性有机物在土壤中吸附等温线的非线性是由于土壤有机质的非均质性造成的^[10]. Weber 等^[11]

认为土壤中存在 2 种形态的有机质: 无定形有机质 (amorphous SOM) 和紧密结合有机质 (condensed SOM). 苯噻草胺在无定形有机质中主要是分配作用, 吸附等温线为线性, 在紧密结合有机质中主要是吸附作用, 吸附等温线为非线性. 此外, 土壤矿物对苯噻草胺也可能存在一定的吸附. 苯噻草胺在土壤中的吸附是土壤多种组分共同作用的结果, 吸附等温线表现为非线性.

土壤	线性方程		Freundlich 方程			$K_{oc}/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
	$K_d/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	r	$K_f/\text{mg}^{1-1/n} \cdot (\text{L}^{1/n} \cdot \text{kg})^{-1}$	$1/n$	r	
黑土	24.87 ± 1.13	0.984 8	24.18 ± 0.26	0.64 ± 0.02	0.997 2	1 599.5
潮土	11.48 ± 0.47	0.987 6	12.09 ± 0.20	0.70 ± 0.03	0.992 7	1 070.1
水稻土	22.81 ± 1.27	0.977 7	22.71 ± 0.43	0.61 ± 0.03	0.991 0	1 818.8
红壤	10.09 ± 0.57	0.979 2	11.00 ± 0.15	0.59 ± 0.02	0.994 7	1 154.6
黄棕壤	4.93 ± 0.57	0.997 0	5.11 ± 0.07	0.86 ± 0.03	0.996 8	849.5

计算得到苯噻草胺在 5 种土壤中的碳标准化分配系数 K_{oc} 在 $849.5 \sim 1\,818.8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间 (表 2), 比 Liu 等^[12] 报道的其它酰胺类除草剂的 K_{oc} ($67 \sim 338 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) 值大得多, 表明土壤对苯噻草胺有较强的吸附能力, 主要原因可能是苯噻草胺有较小的溶解度 ($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和较大的 K_{ow} (1 700). 同种农药在不同

土壤中的 K_{oc} 也有很大的差别,表明不同来源的土壤有机质的吸附性能不同,另外有机质与无机矿物等土壤其他成分之间的相互作用也会影响土壤整体的吸附量.

2.2 土壤性质对苯噻草胺在土壤中吸附的影响

从表 2 可以看出,苯噻草胺在 5 种供试土壤中的线性分配系数 K_d 在 $4.93 \sim 24.87 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, Freundlich 常数 K_f 在 $5.11 \sim 24.18 \text{ mg}^{1-1/n} \cdot (\text{L}^{1/n} \cdot \text{kg})^{-1}$ 之间, K_d 与 K_f 值表明 5 种土壤对苯噻草胺吸附能力的大小依次为: 黑土 > 水稻土 > 潮土 > 红壤 > 黄棕壤,说明苯噻草胺在土壤上的吸附与土壤性质密切相关.分别对 K_d 、 K_f 、 $K_f(1/n)$ 和土壤 pH 值、有机质含

量、阳离子交换量及土壤物理黏粒含量进行相关性分析.相关系数 r 与显著性因子 p 列于表 3.可以看出,线性分配系数 K_d 和 Freundlich 常数 K_f 与土壤有机质含量 OM 之间呈显著正相关 ($r > 0.95$, $p < 0.05$),而与其它性质未表现出显著的相关关系,表明苯噻草胺在土壤中的吸附主要受土壤有机质含量的支配,土壤有机质含量越高越有利于苯噻草胺在土壤中的吸附,这与 Lu 等^[13]的结论一致.由于 K_f 是一个与 $1/n$ 相关的函数,故选择将 $K_f(1/n)$ 作为一个参数进行相关性分析,发现 $K_f(1/n)$ 与 OM 之间有更好的相关性 ($r > 0.96$, $p < 0.01$) 表明选择 $K_f(1/n)$ 与土壤基本性质进行相关性分析能够更好地说明问题.

表 3 拟合参数与土壤基本性质相关性分析 ($n = 5$)

参数	pH		土壤有机质 OM		阳离子交换量 CEC		物理黏粒含量	
	r	p	r	p	r	p	r	p
K_d	0.153 6	0.805 2	0.950 4	0.013 2	0.795 2	0.107 8	0.158 2	0.799 4
K_f	0.167 6	0.787 6	0.952 0	0.012 6	0.789 5	0.112 2	0.200 6	0.746 3
$K_f(1/n)$	0.183 7	0.767 5	0.965 6	0.007 6	0.829 7	0.082 2	0.128 1	0.837 4

为进一步验证土壤有机质对苯噻草胺在土壤中的吸附起支配作用,通过过氧化氢去除土壤有机质后进行吸附实验.去除有机质后的黑土和水稻土对苯

噻草胺的吸附等温线如图 3 所示,吸附等温线同样可以采用线性方程和 Freundlich 方程较好地拟合 ($r > 0.97$, 见表 4).

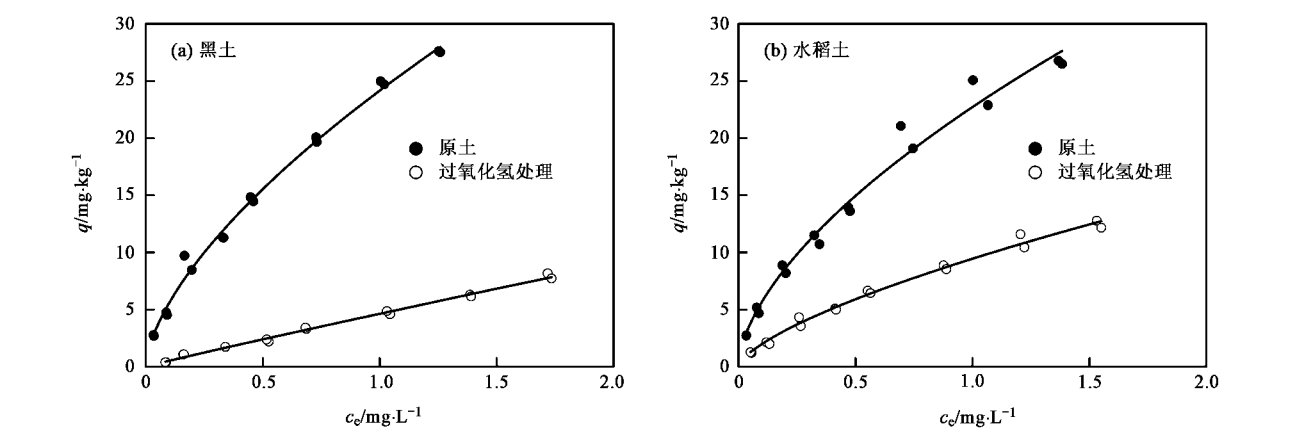


图 3 苯噻草胺在去除有机质土壤中的吸附等温线

Fig.3 Sorption isotherms of mefenacet in OM-removed soils

过氧化氢处理土壤,条件温和,能最大程度地保持土壤的物理结构,但是对土壤有机质的去除不完全.采用重铬酸钾外热法^[9]测得处理后的黑土和水稻土的有机质分别为 0.37% 和 0.70%,与处理前的土样相比,有机质含量分别减少了 86.2% 和 62.2%.从图 3 和表 4 可以看出,苯噻草胺在去除有

机质土壤上的分配系数大大降低,在黑土和水稻土上的分配系数分别从 $24.87 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $22.81 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减小为 $4.57 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $9.09 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$.这进一步说明有机质是影响苯噻草胺在土壤中吸附的主要因素. Liu 等^[12]通过 FTIR 分析表明,乙草胺、异丙甲草胺等酰胺类除草剂可通过羰基 (—C=O) 上的氧原子与氮

基(C—N)上的氮原子与土壤有机质上的羟基(—OH)和羧基(—COOH)形成氢键. 苯噻草胺含有相似的基团,也能与土壤有机质形成氢键作用. 土壤有机质中含有大量可以作为 π -受体(π -acceptor)的基团,如苯醌结构、质子化的芳香胺、含氮杂环、带吸电子基团(—C=O、—COOH)的芳香环等^[14],苯噻草胺中的苯环与供电子基团氨基相连,可作为 π -供体

(π -donor)与土壤有机质中的 π -受体形成 π - π 电子交互作用. 土壤有机质的去除减少了土壤中能够与苯噻草胺形成氢键和 π - π 电子交互作用的基团,导致其对苯噻草胺的吸附能力降低. 需要指出的是,黑土和水稻土对苯噻草胺吸附的 K_{oc} 分别增大了33.1%和23.2%. 说明不同的土壤有机质的吸附能力不同,难以氧化的有机质对苯噻草胺具有更强的吸附能力.

表 4 去除有机质土壤中苯噻草胺的线性方程和 Freundlich 方程拟合参数与 K_{oc}
Table 4 Linear and Freundlich model parameters of sorption isotherms and K_{oc} in the OM-removed soils

土壤	线性方程		Freundlich 方程			$K_{oc}/L \cdot kg^{-1}$
	$K_d/L \cdot kg^{-1}$	r	$K_f/mg^{1-1/n} \cdot (L^{1/n} \cdot kg)^{-1}$	$1/n$	r	
黑土(H ₂ O ₂ 处理)	4.57±0.06	0.998 9	4.62±0.06	0.96±0.03	0.997 1	2 129.1
水稻土(H ₂ O ₂ 处理)	9.09±0.38	0.987 4	9.436±0.12	0.68±0.02	0.995 5	2 239.9

2.3 溶液 pH 值对苯噻草胺吸附的影响

2.1 的分析表明,苯噻草胺在土壤中的吸附与土壤 pH 值不显著相关. 但是图 4 表明,黑土和水稻土对苯噻草胺的吸附量均随平衡液 pH 值的增大而减小. pH=2.5 时,苯噻草胺在 2 种土壤中的吸附量是 pH=8 时的 2 倍左右(初始浓度为 2 mg·L⁻¹). 苯噻草胺是分子型化合物,有研究表明苯噻草胺在 pH 3~10 之间均非常稳定,5 d 内几乎不水解^[7]. 因此在本实验设计的 pH 范围内,苯噻草胺的存在形态基本不变. pH 值变化对于苯噻草胺吸附的影响主要可能有以下 3 种原因:①随着 pH 值的增大,土壤有机质表面的羧基、羟基可能水解,使土壤表面能够与苯噻草胺形成氢键的基团减少,从而减少了土壤对苯噻草胺的吸附;②酸性条件下,降低 pH 值使得土壤有机质上与芳环相连的吸电子基团质子化,从而增加了土壤有机质中的 π 受体位点^[15],导致土壤有机质与苯噻草胺之间的 π - π 电子交互作用增强,增加了对苯噻草胺的吸附;③碱性条件下,土壤有机质大量溶出^[16],使土壤中的有机质含量减小,从而减少了土壤对苯噻草胺的吸附. 苯噻草胺在同种土壤中的吸附量随 pH 值升高而降低是上述 3 种原因的共同结果.

2.4 苯噻草胺在土壤中的解吸

吸附实验结束后,用不含苯噻草胺的空白背景溶液进行了一次解吸实验,解吸等温线也在图 1 中表示. 用 Freundlich 方程对解吸等温线进行拟合,其拟合参数见表 5. 采用 Huang 等^[17]等提出的滞后指数(hysteresis index, HI)来定量表征解吸的滞后性,如式(4)所示.

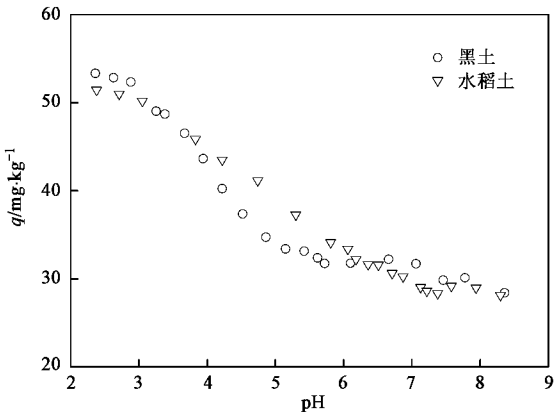


图 4 pH 值对土壤吸附苯噻草胺的影响
Fig.4 Effects of pH value on the sorption of mefenacet in the soils

$$HI = \left. \frac{q^d - q^s}{q^s} \right|_{T, c_e}$$

(4)

式中, q^s 和 q^d 为单循环吸附-解吸实验中土壤的吸附量($mg \cdot kg^{-1}$), T 和 c_e 表示特定的温度和平衡液浓度条件. HI 为 0 或者负值表示解吸的滞后性可以忽略不计, >0 表示解吸存在滞后性. 依据表 3 和表 5 列出的 Freundlich 方程参数,计算 25℃时 3 个不同平衡浓度(c_e 为 0.05、0.10 和 0.20 $mg \cdot L^{-1}$)下 5 种土壤中的滞后指数 HI(见表 5),可以看出,HI 均大于 0,表明苯噻草胺在土壤中的解吸过程具有一定的滞后性. 一般认为,化合物解吸的滞后性主要有 2 个原因:一是化合物与特殊吸附位点的结合不可逆^[18],二是吸附到土壤有机质和无机矿物晶格中的化合物的解吸速度缓慢^[19,20]. 2.2 的分析表明,苯噻草胺在土壤中的吸附主要是土壤有机质的作用,土壤有机质与苯噻草胺之间的氢键作用、 π - π 电子交互作用

表 5 解吸等温线的 **Freundlich** 方程拟合参数和滞后指数

Table 5 Freundlich model parameters of desorption isotherms and calculated Hysteresis Index

土壤	Freundlich 方程			滞后指数(HI)		
	K_f	$1/n$	r	$c_e = 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_e = 0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_e = 0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
黑土	34.33 ± 2.04	0.65 ± 0.04	0.987 2	0.37	0.38	0.39
潮土	36.04 ± 4.67	0.76 ± 0.06	0.973 6	1.48	1.59	1.70
水稻土	37.51 ± 2.04	0.60 ± 0.03	0.990 2	0.69	0.68	0.67
红壤	19.81 ± 1.66	0.62 ± 0.04	0.980 9	0.65	0.69	0.72
黄棕壤	10.52 ± 1.62	0.997 ± 0.10	0.970 8	0.35	0.48	0.64

都可能导致吸附过程的不可逆,从而导致解吸滞后现象.苯噻草胺在土壤中较强的吸附能力与解吸滞后现象,预示其在土壤中的迁移能力较差.

3 结论

(1) 苯噻草胺在土壤中的吸附等温线可通过线性方程和 Freundlich 方程较好地拟合.计算得到苯噻草胺在 5 种土壤中的碳活化分配系数 K_{oc} 在 $849.5 \sim 1\,818.8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,说明土壤对苯噻草胺有较强的吸附能力.苯噻草胺在土壤中吸附的分配系数 K_d 、Freundlich 常数 K_f 以及 $K_f(1/n)$ 与土壤有机质含量均呈显著正相关,而与土壤 pH 值、阳离子交换量、物理黏粒含量等均不显著相关.

(2) 通过过氧化氢去除部分有机质后的土壤对苯噻草胺的吸附能力大大降低,进一步说明土壤有机质是影响苯噻草胺在土壤上吸附的主要因素.吸附能力降低的主要原因是土壤有机质的去除,减少了土壤表面能够与苯噻草胺结合的位点.

(3) 对于同种土壤而言,苯噻草胺的吸附随平衡溶液 pH 值的增大而减小,原因可能是酸性条件下,pH 值的减小使得土壤有机质与苯噻草胺之间的氢键作用和 π - π 电子交互作用增强,碱性条件下,土壤有机质大量溶出,导致土壤对苯噻草胺的吸附量减小.

(4) 解吸实验表明,苯噻草胺在土壤中的解吸过程具有一定的滞后性,推测其在土壤中的迁移能力较差.该除草剂的长期大量使用可能在土壤中累积,对土壤环境造成不利影响.

参考文献:

[1] Hirahara Y, Nakamuro K, Sayato Y. Studies on behaviors of decomposition of pesticides in environment [J]. Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health , 1997 , **43**(4) : 221-229.

[2] Okamura H , Piao M , Aoyama I , *et al.* Algal growth inhibition by river water pollutants in the agricultural area around Lake Biwa , Japan [J]. Environmental Pollution , 2002 , **117**(3) : 411-419.

[3] 褚明杰,岳永德,花日茂,等. 苯噻草胺在不同水质中的光

化学降解研究 [J]. 中国环境科学 , 2005 , **25**(12) : 1647-1651.

[4] 张承东,韩朔睽,卢颖. 不同土壤中苯噻草胺的微生物降解 [J]. 农业环境保护 , 2001 , **20**(3) : 152-154.

[5] 张承东,韩朔睽,张爱茜. 除草剂苯噻草胺胁迫对水稻活性氧清除系统的影响 [J]. 农业环境保护 , 2001 , **20**(6) : 411-412.

[6] Okamura H , Omori M , Luo R , *et al.* Application of short-term bioassay guided chemical analysis for water quality of agricultural land run-off [J]. Science of the Total Environment , 1999 , **234**(1-3) : 223-231.

[7] 黄智,李时银,刘新会,等. 苯噻草胺对土壤中过氧化氢酶活性及呼吸作用的影响 [J]. 环境化学 , 2002 , **21**(5) : 481-484.

[8] Pignatello J , Huang L Q. Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples [J]. Journal of Environmental Quality , 1991 , **20** : 222-228.

[9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京:中国农业科技出版社,2000.

[10] Huang W L , Ping P A , Yu Z Q , *et al.* Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments [J]. Applied Geochemistry , 2003 , **18**(7) : 955-972.

[11] Weber W J , McGinley P M , Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. Environmental Science & Technology , 1992 , **26**(10) : 1955-1962.

[12] Liu W P , Gan J Y , Papiernik S K , *et al.* Structural influences in relative sorptivity of chloroacetanilide herbicides on soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry , 2000 , **48**(9) : 4320-4325.

[13] Lu Y , Han S K , Zhang C D. Sorption of the herbicide mefenacet in soils [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 2001 , **66**(1) : 17-23.

[14] Seliger H , Göldner E , Kittel I , *et al.* Two-carrier liquid-phase synthesis of main-chain liquid crystalline oligomers and characterization of the products [J]. Fresenius ' Journal of Analytical Chemistry , 1995 , **351** : 62-73.

[15] Zhu D , Hyun S , Pignatello J J , *et al.* Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption [J]. Environmental Science & Technology , 2004 , **38**(16) : 4361-4368.

[16] 刘季昂,王怡中,汤鸿霄. 有机污染物在白洋淀地区水陆交

错带土壤颗粒物上的吸附[J]. 环境科学 , 1996 , 17(3) : 19-22 .

[17] Huang W L , Yu H , Weber W J . Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments-1 . A comparative analysis of experimental protocols [J]. Journal of Contaminant Hydrology , 1998 , 31(1-2) : 129-148 .

[18] Bhandari A , Novak J T , Berry D F . Binding of 4-monochlorophenol to soil [J]. Environmental Science & Technology , 1996 , 30(7) : 2305-2311 .

[19] Guo Z H , Liao B H , Huang C Y . Leaching potential and changes in components of metals in two acidic ferrisols [J]. Journal of Central South University of Technology , 2006 , 13(6) : 631-636 .

[20] Weber W J , Huang W L , Yu H . Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments-2 . Effects of soil organic matter heterogeneity [J]. Journal of Contaminant Hydrology , 1998 , 31(1-2) : 149-165 .