

利谷隆在土壤中的吸附过程与机理*

刘维屏

Carla Gessa

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

(博洛尼亚大学, 40172BO, 意大利)

摘要 利谷隆是一种广泛应用的除草剂。本文研究了它在 4 种不同理化特性土壤中的吸附过程(平衡吸附所需的时间, 土壤 pH 的影响及吸附等温线)和在单离子饱和的粘土矿物上的吸附机理。结果表明, 利谷隆在土壤上的吸附强度大(K_f 值在 3.88—93.84); 达到吸附平衡的时间短(5h); pH 值降低, 有利于吸附, pH 在 4—6 范围内变化较明显。另外, 利谷隆在土壤中形成氢键、配位键及离子键是可能的。

关键词 利谷隆, 吸附, 土壤, 蒙脱石。

早在 1962 年, Härtel 就报道了利谷隆的除草性能^[1], 但广泛应用于大豆、棉花、土豆及小麦大田的除草, 还是 80 年代开始的^[2,3]。由于其除草的有效性, 国外许多大公司纷纷以不同配方及不同商品名推出^[4]。但对利谷隆的环境效应研究报道甚少。这方面, 首先是有人研究其辛醇-水分配系数(K_{ow}), 试图间接揭示利谷隆在土壤中的滞留特性^[5]; 其后有人报道了它在土壤中的代谢半衰期在 38—67d^[6]。本文研究了利谷隆在 4 种理化特性差别较大的土壤上的吸附过程, 通过对比腐殖酸及纯粘土的吸附强弱, 探明土壤中对利谷隆吸附的活性组分; 另外, 通过 FTIR 技术研究了利谷隆在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及 K^+ 单离子饱和的蒙脱石上吸附的部分机理。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

利谷隆标准品(99.4%), 由 Hoechst 公司意大利试验站提供; 吸附实验用利谷隆样品, 由市售 Hoechst 公司提供的 Afalon 提取得到(92.3%)。

乙腈为 HPLC 级, 其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器

高效液相色谱仪(HPLC), Waters510 型, 配 waters490 可程序化紫外可见光检测器。仪器控制及数据处理均有 Baseline 810 软件在 NEC APCIV 微机上运行。色谱柱: Waters μ Bondpak $C_{18}(10\mu)\phi 4 \times 300$ mm 分析柱; 流动相: 乙腈/水

(70/30, 由 H_3PO_4 调 pH 至 3.0), 流量 1ml/min, 该条件下利谷隆的 t_r 为 5.47min; 检测波长 246nm。付里埃变换红外光谱仪: 美国产 Nicolet-205 型。离心机为 Backman J2-21 及 L5-50B 型。

1.3 试验土壤

4 种土壤根据不同理化特性选定, 其部分理化性质见表 1。

1.4 粘土矿物(Clay Minerals)

粘土矿物的来源及处理方法见文献[8]。

1.5 腐殖酸(Humic Acids)

腐殖酸的提取及纯化见文献[9]。

1.6 吸附试验

(1) 土壤上的吸附 10g 土样(<1.0 mm)加利谷隆水溶液 20ml 于 25ml 的聚乙烯离心管中, 在 $25 \pm 1^\circ C$ 环境中振摇 24h 后, 以 26000r/min 离心 15min, 上层清液过滤后立即进 HPLC 分析利谷隆浓度, 由吸附前后的浓度变化计算土壤对利谷隆的吸附量。

(2) 腐殖酸及粘土矿上的吸附 实验方法见文献[10]。

1.7 红外光谱测定

将单离子饱和的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及 K^+ 粘土矿制成自载膜, 空气干燥后将一半放入 2% 的利谷隆氯仿溶液, 另一半放入氯仿溶剂作参比, 过 24h 后让氯仿挥发干, 用氯仿洗去过剩的利谷

* 本研究得到意大利国家科学基金和中国国家教委留学回国人员基金资助

收稿日期: 1994-06-11

表 1 试验土壤的理化特性

土壤编号	有机质 (%)	粘土矿物 (%)	pH (水:土=1:1)	阳离子交换量 ¹⁾ (meq/100g)	水 (%)	砂粒 (%)	粉砂 (%)	外观
A	25.60	30.68	4.60	53.32	12.48	5.09	24.48	黑土
B	8.39	58.26	7.55	42.50	0.61	17.51	0.61	灰黑土
C	1.69	46.58	7.21	23.73	2.01	29.92	16.44	灰粘土
D	1.43	23.63	7.90	17.92	3.37	32.58	38.72	黄砂土

1) 分析方法见文献[7]

隆,而后在 Nicolet-205 红外光谱仪上记录二者的差谱。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间

图 1 给出了利谷隆在 4 种土壤上的吸附时间与吸附量的关系。

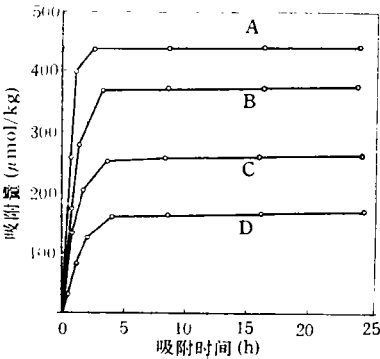


图 1 吸附时间与吸附量的关系曲线

由图 1 可见,利谷隆在土壤上的吸附速度快,5h 内可基本达到吸附平衡。在实验中,为达到充分平衡,控制吸附时间为 24h。

2.2 土壤 pH 对吸附的影响

利谷隆为中性分子,但在不同条件下能显两性。图 2 为以 1mol/L HCl 及 1mol/L NaOH 改变土壤 pH 后对吸附的影响。

由图 2 可知,土壤 pH 值降低,有利于利谷隆的吸附,在 pH4—6 的范围内变化较明显。这表明当 pH 降至 4 以下,利谷隆可能质子化而成为阳离子,这一方面可与土壤中部分可交换阳离子进行交换;另一方面亦有利于利谷隆与土壤有机质及粘土矿物形成分子间氢键,增强了吸附的可能,这与红外光谱测定的解释一致。

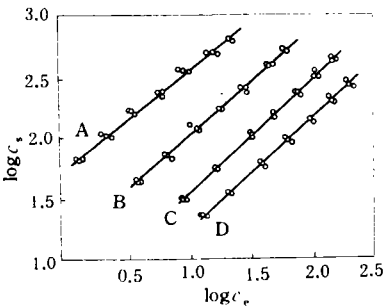


图 2 土壤 pH 对吸附的影响

2.3 在土壤上的吸附等温线

在起始浓度 20.2—202.0 μmol/L 范围内,4 种土壤上的吸附等温线见图 3。

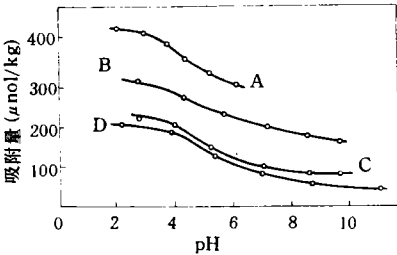


图 3 利谷隆在土壤上的吸附等温线

以 Freundlich 方程 $c_s = K_f c_e^{1/n}$ (c_s 为吸附量 $\mu\text{mol/kg}$, c_e 为溶液中的平衡浓度, K_f, n 为常数) 回归,所得参数见表 2。

表 2 4 种土壤吸附利谷隆的 Freundlich 参数

土壤	K_f	n	r
A	93.84	1.11	0.998
B	33.72	1.23	0.999
C	7.91	1.36	0.993
D	3.88	1.28	0.995

图 3 及表 3 指出:土壤组成不同,吸附强弱差别很大。土壤有机质含量次序为 $A > B > C > D$,衡量吸附强度的 K_f 次序亦为 $A > B > C > D$,

说明有机质在吸附中很重要。土壤腐殖酸及粘土矿物(以纯蒙脱石试验)的吸附强度见表 3。

表 3 纯腐殖酸及蒙脱石对利谷隆的吸附¹⁾

吸附剂(50mg)	吸附量(μmol/100g)
腐殖酸	103.1
腐殖酸钙盐	91.4
蒙脱石	21.7
钙饱和的蒙脱石	18.5

1) 起始浓度均为 431.0μmol/L

表 3 说明,有机质(以腐殖酸为代表,在土壤中以腐殖酸钙盐形式为主)、粘土矿物(以蒙脱石为代表)均对利谷隆有强的吸附性能,但有机质约为粘土矿物吸附强度的 5 倍。再考虑 pH 的影响,笔者发现,Freundlich 常数 K_f 与式子

$$\frac{5 \times \text{有机质含量} + \text{粘土矿物含量}}{\text{土壤 pH}}$$

有很好的相关性,相关系数为 0.996。

2.4 在粘土矿物上的吸附机理

Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及 K^{+} 单离子饱和的蒙脱石与利谷隆作用后的红外光谱图见图 4。

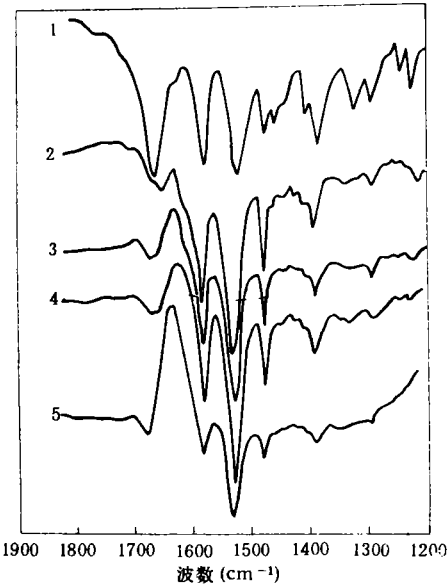


图 4 利谷隆与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及 K^{+} 单离子饱和的蒙脱石作用前后的红外光谱图

1. 利谷隆标准品 2,3,4,5 分别为与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及 K^{+} 蒙脱石作用后

比较利谷隆标准品及与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及 K^{+} 单离子饱和的粘土矿物的红外光谱图可知:

自由脲羰基伸缩振动峰(1663cm^{-1})变弱或近乎消失; $\text{N}-\text{H}$ 变形振动峰 1578cm^{-1} 及 1523cm^{-1} 均向左移 5— 10cm^{-1} ; $\text{N}-\text{H}$ 的另一峰 1468cm^{-1} 变小或消失。这些说明:在利谷隆与粘土作用过程中, $\text{N}-\text{H}$ 及 $\text{C}=\text{O}$ 是活性中心。

另外,在酸度较高的情况下,形成质子化的利谷隆可进行阳离子交换。对利谷隆与土壤有机质的作用会更复杂。

3 小结

(1)利谷隆进入土壤-水环境后,土壤能较快地对利谷隆达到吸附平衡,通常仅需 5h。

(2)利谷隆在土壤上的吸附强度与土壤酸度有关,但影响不太大。在 pH4—6 范围内较明显。

(3)土壤对利谷隆的吸附强度大,有机质的活性高于粘土的吸附活性。在 4 种试验土壤情况下,表示吸附强度的 Freundlich 常数 K_f 与 $(5 \times \text{有机质含量} + \text{粘土矿物含量})/\text{pH}$ 有较好的相关性, r 为 0.996。

(4)利谷隆在土壤上的作用机理复杂,但主要是由于 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 作为活性中心。

综上所述,对土壤-水环境而言,利谷隆在有机质含量高、pH 值低的土壤吸附强,必需提高施药量;相反条件下,施药量可减少。另一方面,由于利谷隆在土壤中有较好的吸附性能,滞留相对严重,而迁移对水体的影响会减弱。对利谷隆在有机质上的吸附机理,笔者将作进一步研究。

参考文献

1 Hartel K Meded. Landbouwhoges. Opzoekingsstn. Staat Gent. 1962,27;1275
2 Dragun J. Soil Chem. of Hazardous Materials. Silver Spring. MD. 1988;185
3 Worthing C R et al. . The Pestic. Manual(9th Edition) . London: The British Crop Protection Council,1991;520
4 Schloss J V. Pestic. Sci. . 1990,29;283
5 Singh R et al. . Aust. J. Soil Res. . 1989,28;227
6 Palm H L et al. Proceeding of Brighton Crop Protection Conference-Weed. 1989;23
7 Hendershot W H et al. Soil Sci. Soc. J. Amer. . 1986,50;605
8 Pusino A et al. . Clays & Clay Minerals. 1993,41;335
9 Pusino A et al. Pestic. Sci. . 1992,36;283
10 Pusino A et al. . J. Agric. Food Chem. . 1993,41;502

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

maximum pb^{2+} uptake capacity was 88mg/g. *R. nigricans* can be eluted and regenerated with a 0.5mol/L HCl solution and a NaOH solution.

Key words: *Rhizopus nigricans*, adsorption, heavy metals, wastewater treatment.

Adsorption Behaviour of Herbicide Linuron in Soils. Liu Weiping et al. (Dept. of Chem. Zhejiang Univ., Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 16—18

The adsorption behaviour of herbicide linuron in four soils differing in their physico-chemical properties, has been studied using a batch technique. Adsorption data could be fitted to a Freundlich-type equation. The value of the exponent in the fitted Freundlich isotherms varied from 1.11 to 1.28, and K_f varied widely for four soils (from 3.88 to 93.84). Adsorption was found to be better correlated with five times OM% plus Clays% after dividing soil pH value ($r=0.996$). The adsorption from chloroform solution of linuron on Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} and K^+ exchanged bentonite sample was also investigated. The some bonding mechanisms, hydrogen-bond, coordination bond and ionic bond, between herbicide to soil components were supposed.

Key words: linuron, soil, bentonite, humic acids, bonding mechanism.

Application of Ferrous-Hydrogen Peroxide Process for the Treatment of Wastewater from Dye Intermediate DSD Acid Manufacturing Processes. Zhu Wanpeng, Yang Zhihua et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 19—22

A pretreatment method for the biological treatment of wastewater from DSD acid manufacturing processes, a refractory dye intermediate wastewater, based on combined Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation and coagulation-flocculation, has been developed. When the wastewater was treated with Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation ($[\text{Fe}^{2+}] = 150\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7\text{g/L}$) after a flocculation using an organic flocculant TS-1 at a dosage of 3g/L, the overall COD and colour removals were 64% and 62%, respectively. BOD_5/COD value of the treated wastewater was 0.3. Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation treatment can reduce the solubility of organic molecules with sulfonic group and increase the efficiency of coagulation treatment. The COD and colour removals were both more than 90% when FeCl_3 was used as a coagulant which dosages of two stages coagulation were 5g/L and 2g/L after a Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation pretreatment at a H_2O_2 dosage of 2g/L.

Key words: ferrous-hydrogen peroxide, DSD acid,

dye intermediate, wastewater treatment.

Study on the Interaction between *Chlorella pyrenoidosa* Chick and Diethyl Phthalate. Yan Hai, Ye Changming et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 23—25

The standard method of algal bioassay for evaluating toxicity of toxic chemicals was applied and the 96h- EC_{50} of diethyl phthalate (DEP) inhibiting the growth of *Chlorella pyrenoidosa* was calculated as 80mg/L. It was found that *C. pyrenoidosa* was able to accumulate and biodegrade DEP. Accumulated amount of DEP and biological concentration factors (BCF) reached maximum values (9.83 mg/g, 205) at 12 h. As time went on afterward, accumulated amount declined gradually with time and reached a minimum value (1.8 mg/g) at 96 h, and BCF also decreased gradually with time before 72 h and reached minimum (80) at 72 h, but after 72 h, BCF increased gradually with time and reached 91 at 96h. Average biodegraded amount of DEP per day was 7.3 mg/L and average biodegradation rate per day was 14.6%. If using kinetic equation of $-dc/dt = K N r$ to fit the biodegradation process, the average relative deviation between calculated values and observed values was 4.0%.

Key words: *chlorella pyrenoidosa* chick, diethyl phthalate, algal bioassay, accumulation, biodegradation.

Joint Toxicity of Selenium and Fluoride ions to Harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Xiu Ruiqin et al. (Institute of Environ. Health and Eng., Chinese Academy of Preventive Medicine, Beijing 100050); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 26—28

The toxicity of selenium and fluoride ions were determined on bioassay of harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Median lethal concentration (96h LC_{50}) of selenium and fluoride were 9.2 (7.4—15) mg/L and 290 (284—296) mg/L, respectively. Three combinations of selenium and fluoride were tested (1:10, 1:20, 1:30 ratio of selenium to fluoride). The methods of toxic unit analysis and Marking's additive index were used to evaluate the joint toxicity. The results showed that the joint toxicity of selenium with fluoride ions were antagonism on the harpacticoida copepod.

Key words: selenium, fluoride, joint toxicity, *Nitocra spinipes*.

Treatment of Spent Tetracycline Liquor by Using an