

灭草松在土壤中吸附的支配因素

李克斌^{1,2}, 刘维屏^{1*}, 周瑛¹, 王红宇¹ (1. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310027; 2. 西北大学化学系, 西安 710069)

摘要: 通过振荡平衡法测定了灭草松在 6 种土壤中的吸附等温线, 计算了灭草松在吸附过程中平均偏摩尔自由能的变化值. 结果表明灭草松在其中 5 种土壤上的吸附等温线为直线, 分配常数 K_d $0.14 \sim 0.31 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 土壤吸附灭草松的强弱次序为: 德清水稻土 > 安吉水稻土 ($\text{pH} 4.79$) > 余杭水稻土 > 临安红壤 > 安吉水稻土 ($\text{pH} 7.36$) > 德清黄壤. 土壤性质与分配常数的相关分析, 发现支配灭草松在土壤上吸附的主要因素是 pH 值和土壤有机质含量. 灭草松在土壤上的吸附主要是中性灭草松及其阴离子在土壤有机质中的分配, 与有机质性质关系不大.

关键词: 灭草松; 吸附; 阴离子吸附; 有机质

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)01-05-0126

Factors Dominating the Sorption of Bentazon in Soils

Li Kebin^{1,2}, Liu Weiping¹, Zhou Ying¹, Wang Hongyu¹ (1. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract: Adsorption isotherms of bentazon in six selected soils were measured by using batch sorption method. Meanwhile the mean partial free energy change of chemical in sorption process was also calculated. The results showed the adsorption isotherms of herbicide in five soils all were linear, distribution coefficients (K_d) ranged from $0.14 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ to $0.31 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, and the extent of soils adsorption the herbicide followed: Deqing paddy soil > Ji'an paddy soil ($\text{pH} 4.79$) > Yuhang paddy soil > Lin'an red soil > Ji'an paddy soil ($\text{pH} 7.36$) > Deqing loess. Investigation of K_d vs. properties of soils indicated that both of the pH and content of soil organic matters were dominating factors that affected the adsorption of bentazon in soils, and adsorption of bentazon in soils equated the partitioning of neutral and anion form bentazon into soil organic, which was independent of the natural of soil organic matters.

Keywords: bentazon; adsorption; anions adsorption; organic matters

非点源污染对地表和地下水体已造成了巨大的威胁. 大量使用的农药是造成此类污染的一类特殊有机化合物. 尽管人们对用于土壤中的除草剂进行了广泛而深入的研究, 但却很少注意用于芽后的此类物质^[1]. 灭草松是一种触杀型、选择性除草剂, 兼有一定的内吸性, 主要用于芽后杂草的防除. 旱地主要通过杂草茎叶吸收, 水田则通过根部和茎部吸收. 在我国灭草松被广泛用于麦田、稻田、果园及牧场等除草. 灭草松的迁移、转化国外有一些报道^[2-4], 灭草松在土壤中的吸附相对较少^[1,5], 并且吸附分配常数因各实验所用土壤性质的不同也各不相同, 从不吸附到分配常数 K_d $0.03 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \sim 6.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. 另外, 田间渗漏实验也表明灭草松的移动性与土壤类型有很大的关系^[3]. 但很少有人从土壤性质等方面去研究产生这些差别的

真正原因. 因此, 本文打算用 6 种取自浙江各地的土壤, 研究灭草松在土壤上的吸附、吸附性能与土壤性质的关系并进一步探讨支配吸附的重要因素.

1 材料及方法

1.1 材料及仪器

土壤样品取自浙江北部地区, 采样地、土壤类别和性质列于表 1. 土壤风干过筛(孔径为 1.0 mm) 后待用; 灭草松由江苏建湖农药厂提供, 提纯后纯度大于 98% ; H_3PO_4 、 CaCl_2 为分析纯; 甲醇为 HPLC 级.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30270767)

作者简介: 李克斌(1968~), 男, 博士生, 主要研究方向为有机污染物的环境污染化学.

收稿日期: 2002-03-28; 修订日期: 2002-06-11

* 通讯联系人

HZ-C 型台式恒温振荡器;TGL-16B 高速离心机;Shimadzu LG-10ADvp 型高效液相色谱仪,配有 2 台 HPLC 泵,DGU-14A 型脱气器,SIL-10Advp 自动进样器,CTO-10Avp 柱温相,SCL-10Avp 控制器,SPD-M10Avp 二极管阵列检测器和 Class-vp 色谱工作站.

表 1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils

土壤编号	采样地	土壤类别	有机质 / g·kg ⁻¹	pH, V(soil): V(H ₂ O) = 1: 1	粘粒 / g·kg ⁻¹	沙粒 / g·kg ⁻¹	粉粒 / g·kg ⁻¹	CEC / cmol(+)·kg ⁻¹
1	余杭	水稻土	40	7.67	378	61	482	30.0
2	临安	红壤	4.0	4.14	493	156	310	15.7
3	安吉	水稻土	43	7.36	151	344	442	17.8
4	安吉	水稻土	28	4.79	254	293	408	6.4
5	德清	黄壤	2.5	5.23	253	371	326	34.6
6	德清	水稻土	40	4.9	289	113	535	12.4

1.2 吸附实验

预备实验确定 1、3、4 和 6 号土壤吸附灭草松时采用固液比 1:1 (g: mL), 2、5 号土壤采用 10: 7. 吸附实验采用平衡振荡法,称 15.00g 过筛的土壤样品于 50 mL 具塞聚乙烯离心管,按预备实验确定的固液比加入一定体积含 0.01 mol/ L CaCl₂ 的除草剂水溶液,农药初始浓度在 5~130 mg·L⁻¹.密封后在 20±2℃条件下机械振荡 24h,然后以 1200r·min⁻¹离心 15 min. 取上层清液过 0.45μm 水系滤膜(弃去前 0.5 mL),滤液装入进样瓶待后分析,其余上层清液测定 pH 值结果列表 2. 所有实验均采用 2 水平 1 空白以消除离心管壁对农药的吸附.

1.3 色谱条件

色谱柱: Waters μBondapak C18 柱(300 mm×3.9 mm i.d.,10μm);流动相: 甲醇(用磷酸调 pH2.8,55: 45);流速:1.0 mL·min⁻¹;柱温: 30℃;检测波长:215 nm;进样量:20μL.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

预备实验表明灭草松与土壤溶液接触振荡 24h 后,吸附已达到平衡.对吸附平衡后的分离液及灭草松空白对照液,经 HPLC 分离、二极管阵列检测器定性分析色谱流出物,结果都未发现灭草松因微生物分解、水解或光解在吸附过程有明显的降解产物生成.因此,土壤吸附前后溶液中灭草松浓度的减少可以认为是由于土壤对灭草松的吸附.不同平衡浓度(*c_e*, mg·L⁻¹)

时灭草松的土壤吸附量(*q*, mg·kg⁻¹) 分别按线性吸附等温线方程:

$$q = K \cdot c_e + q_0 \tag{1}$$

式中, *K* 为吸附常数, mL·g⁻¹; *q₀* 为平衡浓度为 0 时的吸附量, mg·kg⁻¹.

及 Freundlich 吸附等温线方程:

$$\ln q = \ln K_F + n \ln c_e \tag{2}$$

式中, *K_F* 为 Freundlich 吸附常数, mg^{1-*n*}·L^{*n*}·kg⁻¹; *n* 为经验常数,它反映了吸附剂表面的非均匀性.

回归结果列表 2,实验结果及拟合的线性吸附等温线示图 1.

在实验浓度范围内,5 号土壤吸附后,各实验点灭草松的平衡浓度总处于相应起始浓度的 98%~104%.所以认为 5 号土壤不吸附灭草松,表 2 未列出相应的结果.

从表 2 可以看出,灭草松在其余 5 种土壤上的吸附数据用线性方程拟合的 *R* 值总大于用 Freundlich 方程回归的 *R* 值.表明该除草剂在 5 种土壤上的等温吸附用线性吸附等温线方程描述相对更合理.这时土壤分配常数 *K_d* 等于吸附等温线常数 *K*.

Chiou^[6]等认为线性吸附等温线、放热量小、吸附质间无竞争是分配吸附的重要特征.灭草松在 5 种土壤上吸附等温线为直线,说明他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.表 2 中,灭草松在几种土壤上的分

配系数 K_d 从 $0.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $0.31\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随土壤不同 K_d 值变化不大. 本实验获得的 K_d 值与 Donigan 和 Carsel^[7] 估计的 K_d $0.26\sim6.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 比较接近, 但比 Gaston^[1] 报道的 K_d $0.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 大一个数量级. 单正军等^[8] 用有机碳标化的分配常数 K_{oc} 值对农药的移动分类, 他们

认为 $K_{oc} < 50$ 时, 该农药是具有“高移动性”的品种; $50 < K_{oc} < 150$ 时, 为具有“较高移动性”品种. 灭草松在 5 中土壤上有机碳标化的分配常数, 除 2 号土的 K_{oc} 约为 70 外, 其余的都小于 50. 表明灭草松在这几种土壤种具有较强的移动性, 对地下和地表水体造成污染的可能性很

表 2 灭草松在几种土壤上等温吸附数据的线性吸附等温方程及 Freundlich 方程拟合结果比较

Table 2 Comparison the linear with Freundlich equation to fit sorption isotherm data for bentazon in soils

土壤 编号	实验 pH	浓度范围 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	线性吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
			K / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	q_0 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	R	K_F / $\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$	n	R
1	7.63	3~77	0.206	-0.571	0.95	0.369	0.780	0.91
2	4.15	4~64	0.162	0.288	0.99	0.189	0.976	0.99
3	7.28	3~111	0.140	0.0755	0.99	0.147	0.985	0.97
4	4.84	3~102	0.233	1.152	0.99	0.350	0.931	0.98
5	5.78	5~93						
6	4.86	3~96	0.321	1.219	0.99	0.476	0.925	0.99

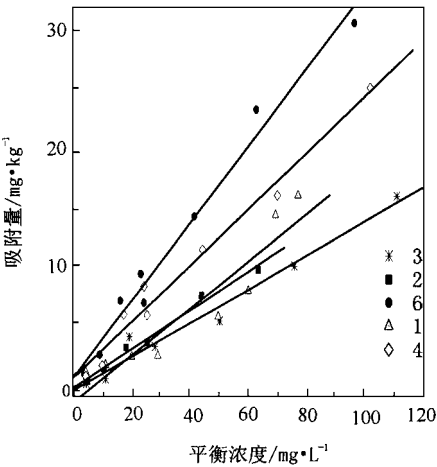


图 1 灭草松在 5 种土壤上的吸附等温线 (20 °C)
Fig.1 Linear isotherms for bentazon in five soils at 20 °C

大. 灭草松在 5 种土壤上的吸附等温线没有过零点, 外推后存在一定的截距. 这类似于 H 类吸附等温线. H 类吸附等温线表示低浓度范围内吸附质和吸附剂具有较强的亲和力, 吸附过程存在化学键^[9]. 灭草松与腐殖酸存在化学吸附已被证实^[10]. 而表 2 结果显示, 1 号土的 q_0 为负值 5 号土不吸附, 这可能是由于低浓度吸附时灭草松和土壤有机质间的特性作用不足以

克服灭草松阴离子与带负电土壤胶体间的静电斥力(由(7)式知灭草松在 1.5 号土壤溶液中几乎全部以阴离子存在). 如果土壤 CEC 看作与土壤所带负电荷成正比, 那么 1 号土壤虽然有机质含量较高, 但它的 CEC 很大, 所以低浓度时灭草松可能会在 1 号土壤上出现负吸附(不考虑实验误差). 5 号土壤有机质含量很低, CEC 很大, 可以预料他对灭草松的吸附很少或不吸附.

2.2 偏摩尔自由能

化学物质在吸附过程中其自由能的变化值可以作为衡量吸附反应程度或推动力的定量依据. 偏摩尔自由能变化量越大吸附作用进行的程度也就越大. 吸附过程中农药偏摩尔自由能的变化值用热力学关系式(3)计算^[11]:

- F = RTln(c_e/c₀) (3)

式中, - F 为偏摩尔自由能的减少量, J·mol⁻¹; R 摩尔气体常数; T, K 为绝对温度; c_e, c₀ 分别为平衡浓度及吸附前溶液初始浓度.

灭草松在 5 种土壤上吸附时平均偏摩尔自由能的变化值见表 3.

从计算的 - F 值大小可见, 5 种土壤对灭草松的吸附强弱程度大小次序为: 6 号 > 4 号 >

2 号 > 1 号 > 3 号. 这与该除草剂在 5 种土壤上的分配常数大小次序: 6 号 > 4 号 > 1 号 > 2 号 > 3 号基本一致. 进一步分析发现 $-F$ 值与 K_d 正相关(R 为 0.86).

表 3 灭草松在 5 中土壤上吸附过程中
平均偏摩尔自由能的变化值/ $J \cdot mol^{-1}$

Table 3 Mean partial molar free energy change ($-F$) values for bentazon in five soils/ $J \cdot mol^{-1}$						
土壤编号	1	2	3	4	5	6
$-F$	438 ± 198	570 ± 45	327 ± 92	580 ± 127	—	779 ± 100

2.3 土壤性质对吸附的影响

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性有机化合物中占主导地位. 而当有机碳低于这一水平时, 吸附质与矿物表面作用则较为重要, 特别是吸附质具有极性, 土壤沉积物中有机质含量低而粘粒含量较高时这种现象更为明显^[12]. 对灭草松在 5 种土壤中的分配常数 K_d 分别与土壤 OM %、CEC、沙粒含量、粉沙含量、粘粒含量及实验 pH 进行线性相关分析. 结果发现 K_d 与这些因素的相关性较差, R 值分别为 0.297、- 0.323、- 0.510、0.406、0.083 及 - 0.605 ($R_{(0.05,3)} = 0.878$).

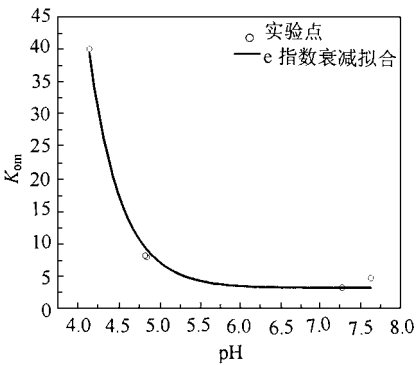


图 2 K_{om} 和 pH 关系
Fig.2 Relationship of K_{om} and pH

但从吸附等温线看, 在较高浓度范围内, 分配作用(疏水分配、氢键) 可能在土壤吸附灭草松中较为主要. 分配作用通常与土壤有机质密切相关. 另外, K_d 和 $-F$ 表明土壤对农药的吸

附强弱次序同实验 pH 值有一定的联系, pH 值小时 K_d 和 $-F$ 值相对较大. 进一步以有机质标化的分配常数对实验 pH 值作图 2. 可见随着 pH 增加 K_{om} 按指数形式迅速减小, 这同弱酸分布系数随溶液 pH 值变化有点类似. Fontaine 等^[13]在对 Flumetsulam 土壤上吸附研究结果表明该农药阴离子在土壤有机质中几乎不吸附. 由此猜想, K_{om} 随 pH 增加而减小可能是由于 pH 增加时溶液中灭草松阴离子增多, 中性灭草松在土壤中的分配系数, 因阴离子稀释效应变小. 因此, 再以 K_{om} 对溶液中中性灭草松的分率 α 作图 3. 可以看出两者存在式(4)的关系:

$$K_d/f_{om} = K_{om} = 367.95 \alpha + 2.21 \quad (4)$$

(4) 式进一步说明灭草松在土壤上的分配常数是 pH 值和土壤有机质含量的函数. 溶液 pH 值降低, 土壤有机质含量增大将会提高灭草松在土壤上的吸附.

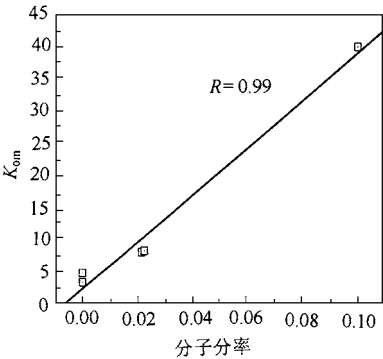


图 3 K_{om} 和中性分子分率(α)关系

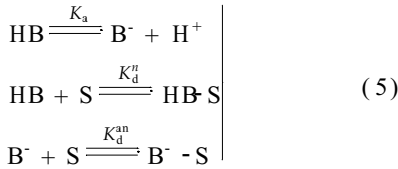
Fig.3 Relationship of K_{om} and
percentage of neutral form of bentazon

当 $\alpha = 1$ 时, $K_d/f_{om} = 400.16$; $\alpha = 0$ 时, $K_d/f_{om} = 2.21$. 可见中性形式的灭草松在土壤有机质中的吸附远比阴离子形式的大. 有趣的是中性灭草松在土壤中的 K_d/f_{om} 值与笔者此前测定的 pH 值为 2.45 时灭草松在腐殖酸上的吸附常数 $K_d/f_{om} = 334$ 十分接近. 这可能说明腐殖酸是吸附灭草松的主要成分, 中性灭草松分子在土壤有机质中的分配与有机质来源关系不大. 在通常土壤 pH 范围内, 灭草松主要以阴离子形态存在. 所以, 可以预计灭草松在土壤上

的吸附近似于其阴离子的吸附, K_d/f_{om} 处在 2.2 左右.

2.4 吸附机理

通过上述分析,假设灭草松在土壤上的吸附类似一元弱酸^[14],其吸附机理可表示为:



其中: K_a 为离解常数; K_d^n 为中性分子在土壤上的分配常数; K_d^{an} 为阴离子在土壤上的分配常数; HB 表示灭草松分子; B^- 表示灭草松阴离子; S 表示土壤或土壤有机质; $\text{HB} \cdot \text{S}$ 表示吸附在土壤上的农药; $\text{B}^- \cdot \text{S}$ 表示吸附在土壤上灭草松阴离子.

灭草松在土壤上的分配常数为:

$$K_d = \frac{[\text{HB} \cdot \text{S}] + [\text{B}^- \cdot \text{S}]}{[\text{HB}] + [\text{B}^-]} = \frac{K_d^n + K_d^{an} \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}} \quad (6)$$

$$\alpha = 1 / (1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}) \quad (7)$$

$$K_d = (K_d^n - K_d^{an}) \cdot \alpha + K_d^{an} \quad (8)$$

由于土壤有机质是吸附灭草松的主要成分,所以(8)式除以 f_{om} 得:

$$K_d/f_{om} = [(K_d^n - K_d^{an})/f_{om}] \cdot \alpha + K_d^{an}/f_{om} \quad (9)$$

可见 K_d/f_{om} 为 α 的一次线性函数,这正如(4)式所示.同样也证实了(5)式提出的土壤吸附灭草松机理的合理性.

3 结论

灭草松在几种被选土壤上的吸附等温线为直线,在土壤上的分配常数 K_d 0.14 ~ 0.31 mL $\cdot$ g⁻¹.灭草松的移动性较强,对地下和地表水源造成污染的可能性较大;灭草松在 5 种土壤上的吸附过程中其平均偏摩尔自由能变化值与分配常数正相关;灭草松在土壤上的分配常数是土壤有机质和土壤 pH 值的函数,土壤有机质含量增加,pH 值降低将有利于灭草松在土壤上的吸附;土壤有机质是吸附灭草松的主要物质,

灭草松在土壤上的吸附实际是中性分子和阴离子在土壤有机质中的分配,而有机质的性质对他们的分配行为影响不大.

参考文献:

- Gaston 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 .
- Edward W S, Loyd M W, Llody C H et al. Bentazon Leaching in four illions soils [J]. J Agric Food Chem . ,1975 ,**23** (4) :682 ~ 684 .
- Bergdtrom L F, Jarvis N J. Leaching of dichlorprop, bentazon, and ³⁶Cl in nisturbed field lysimeters of different of different agricultural soils [J]. Weed Sci . , 1993 ,**41** :251 ~ 261 .
- Geroge P N, Matthew J Z. Photochemistry of bioactive compounds . Multiphase photodegradation and mass spectral analysis of basagran [J]. J Agric Food Chem . , 1975 ,**23** (3) :410 ~ 415 .
- Gaston L A, Locke M A, Steven C W. Sorption of bentazon and degradation products in two Mississippi soils [J]. Weed Sci . ,1996 ,**44** :678 ~ 682 .
- Chiou C T. In reactions and movement of organic chemicals in soils [A]. In: Brown B L . Soil Science Society of America [C]: Madison, WI, 1989 :Chapter1 .
- 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 .
- 单正军,朱忠林,华晓梅等.除草剂索拉对地下水影响研究 [J].环境科学学报,1994 ,**14** (1) :72 ~ 78 .
- Chattoraj D K, Birdi K S. Adsorption and the Gibbs surface excess [M]. New York : plenum press , 1984 :278 .
- 李克斌,王琪全,刘维屏.除草剂苯达松与腐殖酸作用机理的研究 [J].上海环境科学,1998 ,**17** (5) :18 ~ 20 .
- Rea J E, Cooper C S, Parker A et al. Pesticide sorption onto aquifer sediments [J]. J of Geochemical Exploration , 1998 ,**64** :263 ~ 276 .
- 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 .
- Fontaine D D, Lehmann R G, Miller J R. Soil adsorption of neutral and anionic forms of a sulfonamide herbicide, flumetsulam . J Environ Qual . ,1991 ,**20** :759 ~ 762 .
- Nicholls P H, Evans A A. Sorption of ionisable organic compound by field soils [J]. Pestic Sci . ,1991 ,**33** :319 ~ 330 .