

Adsorption-Desorption Behavior of Chlorimuron-Ethyl in Two Typical Soils in Northeastern China

Wenjie REN^{1,2}, Qixing ZHOU^{1,3}, Meie WANG⁴

¹ Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

³ Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria (Ministry of Education), College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, China

⁴ State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

Email: rwj031@163.com, zhouqx523@yahoo.com

Abstract: With batch equilibrium methods, adsorption and desorption behavior and the effects of soil/solution ratio and pH on the adsorption of chlorimuron-ethyl in Brown earth and Black soil were investigated, besides, the mobility of chlorimuron-ethyl in both of the soils were also predicted from the adsorption results. Results show that the adsorption efficiency of chlorimuron-ethyl in Brown earth and Black soil increased but the adsorption intensity decreased as the soil/solution ratio increased. The adsorption amount of chlorimuron-ethyl in both of the soils decreased with the increase of pH value, and the adsorption mechanism may be different at different pH. Moreover, the adsorption and desorption isotherms can be well described with Freundlich equations, and Black soil had a much higher chlorimuron-ethyl adsorption ability than Brown earth. Besides, the desorption hysteresis was observed in both of the soils. Chlorimuron-ethyl can be easily leached to groundwater in Brown earth but the leaching ability was weaker in Black soil, which posts a certain hazard to people and the environment.

Keywords: Chlorimuron-ethyl; adsorption and desorption; soil/solution ratio; pH; hysteresis

豆磺隆在中国东北两种典型土壤上的吸附解吸行为

任文杰^{1,2}, 周启星^{1,3}, 王美娥⁴

¹ 中国科学院沈阳应用生态研究所中国科学院陆地生态过程重点实验室, 沈阳, 中国, 110016

² 中国科学院研究生院, 北京, 中国, 100049

³ 南开大学环境科学与工程学院环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 中国, 300071

⁴ 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京, 中国, 100085

Email: rwj031@163.com, zhouqx523@yahoo.com

摘要: 采用批量平衡法, 研究了豆磺隆在棕壤和黑土上的吸附解吸行为及固液比和 pH 值对豆磺隆在这两种土壤上吸附的影响, 并利用吸附结果对豆磺隆在这两种土壤上的移动性进行了预测。结果表明, 随着固液比的增大, 豆磺隆在棕壤和黑土上的吸附效率上升, 而吸附强度下降; 豆磺隆在两种土壤上的吸附量均随着 pH 值的升高而减小, 不同 pH 值时, 豆磺隆在土壤上的吸附机制不同; Freundlich 方程能够很好的描述豆磺隆在棕壤和黑土上的吸附解吸等温线, 黑土对豆磺隆的吸附能力明显强于棕壤。此外, 豆磺隆在两种土壤上的解吸均存在着滞后现象。豆磺隆在棕壤上容易淋溶到地下水中, 而在黑土上的淋溶性要弱于在棕壤上, 对人类和生态环境存在着一定的风险。

关键词: 豆磺隆; 吸附解吸; 固液比; pH; 滞后

1 引言

基金项目: 国家自然科学基金(20807046, 40930739), 教育部基金(707011)

豆磺隆属于磺酰胺类除草剂, 由于其活性高、用量少、广谱性和除草效果好等特点, 深得广大农民的喜悦, 被广泛用于防治大豆田中的阔叶杂草。尤其在

我国东北地区，2004 年豆磺隆的使用面积就已经超过 200 万公顷，占大豆总播种面积的 80% 以上。随着豆磺隆使用量以及使用范围的加大，其对农业生态环境以及农产品安全和人类健康造成的危害也越来越为人们所关注。目前已有研究报道了豆磺隆对植物和土壤微生物具有一定的毒性^[1-2]，此外由于在土壤中残留时间长，容易对后茬敏感作物，如水稻、油菜、甜菜等产生药害，很少量的豆磺隆即可对敏感作物产生严重的药害，甚至绝产。因此研究豆磺隆在土壤中的环境行为及生态效应已刻不容缓。

吸附解吸行为是影响有机物在土壤中归趋及生物有效性的主要支配因素。目前关于磺酰胺类除草剂在土壤上的吸附解吸已有不少研究，有机质和矿物质是磺酰胺类除草剂在土壤上吸附的主要成分，pH 值是影响吸附的一个至关重要的因素^[3-5]。但是对于豆磺隆在土壤上的吸附解吸行为研究并不多。本文以受豆磺隆污染严重的中国东北地区的两种典型土壤为研究介质，研究豆磺隆在两种土壤上的吸附解吸行为及其影响因素，并对豆磺隆在土壤上的移动性进行了预测，为土壤-水环境中豆磺隆的污染防治提供理论依据。

2 材料与方法

2.1 供试材料

豆磺隆标准品(纯度为 97.5%)由 Dr. Ehrenstorfer GmbH (德国) 提供；甲醇为色谱纯试剂，其它化学试剂为分析纯。

供试土壤为东北地区具有代表性的黑土和棕壤，样品分别采自黑龙江省海伦农业生态实验站和辽宁省沈阳十里河农业生态实验站未被污染地块，采样深度均为 0-20 cm，土壤风干后过 2 mm 筛备用。供试土壤理化性质见表 1。

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

表 1 供试土壤理化性质

土壤 soil	pH ^a	有机碳 OC (%)	CEC ^b (cmol kg ⁻¹)	机械组成 Texture (%)		
				沙粒 sand	粉粒 silt	粘粒 clay
棕壤 Brown earth	5.75	1.14	17.99	31.4	60	8.6
黑土 Black soil	6.25	3.29	48.21	21.4	64	14.6

^a 土水比= 1:2.5 Soil/water = 1:2.5; ^b 阳离子交换量

2.2 试验方法

2.2.1 固液比对豆磺隆在土壤上吸附的影响。

称取一定量的土样 (0.2、0.4、1、2、4、5、8、10 g) 于 50 mL 玻璃离心管中，加入 20 mL 豆磺隆的背景溶液(浓度为 7 mg L⁻¹)。背景溶液为 0.01 M CaCl₂ 和 200 mg L⁻¹NaN₃ (抑制微生物活动) 溶液。在室温条件下于旋转振荡器上振荡 24 h 后，以 3000 r/min 离心 15 min，取上清液，经 0.45 μm 水性滤膜过滤后，用 HPLC 测定滤液中豆磺隆的浓度，以上处理均做两个重复，并采用两个不含土壤的处理作为对照。无土对照实验表明，实验过程中因挥发、降解和瓶壁吸附造成的豆磺隆的损失可忽略不计。

2.2.2 豆磺隆在土壤上的吸附解吸试验

吸附解吸试验参照 OECD guideline106 批平衡方法进行^[6]。称取一定量土样 (黑土 4 g 和棕壤 10 g) 于 50 mL 玻璃离心管中，加入 20 mL 豆磺隆的背景溶液 (浓度为 3-15 mg L⁻¹)。每个处理均做两个重复，并采用两个不含土壤的处理作为对照。在室温条件下于旋转振荡器上振荡 24 h 后，以 3000 r/min 离心 15 min 后，取 10mL 上清液经 0.45 μm 水膜过滤后，测定豆磺隆浓度，然后向离心管中再加入 10 mL 空白背景溶液，保持溶液体积为 20 mL。其余步骤同吸附试验。

2.2.3 pH 值对豆磺隆在土壤上吸附的影响

称取一定量土样 (黑土 4 g 和棕壤 10 g) 于 50 mL 玻璃离心管中，加入 20 mL 的豆磺隆的背景溶液 (浓度为 3-15 mg L⁻¹)，用 0.1 M HCl 和 0.1 M NaOH 调节悬浮液的 pH 值到指定的 pH 值。其余步骤同吸附试验。

2.3 豆磺隆的分析方法

豆磺隆采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定，测定条件: Waters Alliance 高效液相色谱仪 2695 分离单元，配置二极管阵列检测器 (DAD)，色谱柱为 Zorbax SB-C18 柱(15 cm × 4.6 mm i.d., 5 μm, 安捷伦); 流动相为甲醇-水 (70:30, v:v)，加入 0.3% 冰醋酸酸化，流速为 1 mL min⁻¹，进样体积为 10 μL，柱温 30 °C。

3 结果与讨论

3.1 固液比对豆磺隆在棕壤和黑土上吸附的影响

如图 1 所示，随着固液比(土壤质量)增加，吸附效率 (用吸附百分比表示) 逐步增加，可是吸附强度

(用吸附量表示)下降,这与前人研究的结果一致^[7-8],这种现象被称为“固体效应”。目前已有四个主要原因用于解释此现象:胶体大小的颗粒不完全的相分离;未获得吸附平衡;颗粒导致有机物可逆吸附部分的解吸;颗粒间相互作用。对于本试验所采用的土壤,溶液中存在未沉淀的胶体大小的颗粒和土壤颗粒间的相互作用可能是其主要原因。在批处理实验中,土壤表面的微颗粒在离心过程中并不能与液相完全分离。随着固液比增加,这些未沉淀的微颗粒也增加,因此豆磺隆的吸附量逐渐下降。此外,颗粒间相互作用如凝聚作用,会引起土壤总表面积下降和扩散路径增加,进而导致在短期的吸附实验中不能达到吸附平衡。

随着 pH 值增大,豆磺隆在棕壤和黑土上的吸附量均随之减小。不同 pH 值时豆磺隆的吸附等温线均

3.2 pH 对豆磺隆在棕壤和黑土上吸附的影响

Table 2 Freundlich parameters of chlorimuron-ethyl adsorption in soils at different pH

土壤 soil	pH	吸附 adsorption				
		K_f^a	n^a	R^2	K_{OC}	GUS
棕壤 Brown earth	4.60	5.75±0.25	0.73±0.03	0.992	504	1.72
	5.75	0.56±0.07	0.84±0.06	0.981	49	3.05
	8.02	0.23±0.03	0.90±0.05	0.988	20	3.56
黑土 Black soil	4.80	34.5±0.44	0.70±0.02	0.997	1049	1.29
	6.25	3.90±0.14	0.73±0.02	0.998	119	2.55
	9.16	1.07±0.09	0.90±0.04	0.993	33	3.29

能够很好的符合 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.981$), 拟合结果见表 2。一般认为, K_f 值的大小代表吸附能力的强弱, K_f 值越大, 说明豆磺隆在该土壤上的吸附能力越强。豆磺隆在黑土原土上吸附的 K_f 值几乎是在棕壤

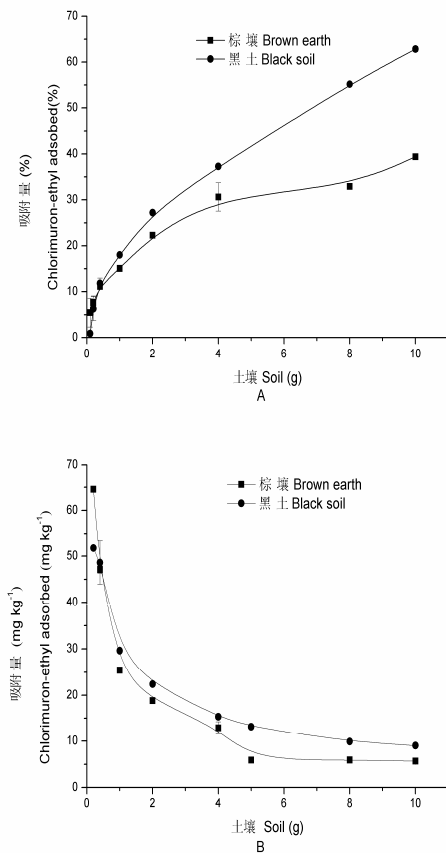


Figure 1 Effects of soil/solution ratio on the adsorption of chlorimuron-ethyl in soils. Chlorimuron-ethyl adsorbed is expressed in percentage (A) and in mg kg^{-1} of soil (B)

图 1 固液比对豆磺隆在土壤上吸附的影响。吸附的豆磺隆分别以百分比 (A) 和吸附量 (B) 表示

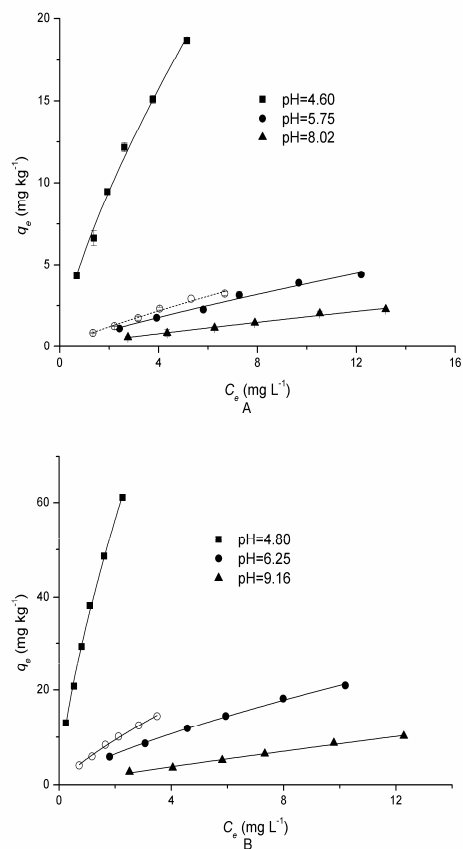


Figure 2 Adsorption (solid) and desorption (hollow) isotherms of chlorimuron-ethyl in Brown earth (A) and Black soil (B) at different pH

图 2 不同 pH 时豆磺隆在棕壤(A)和黑土(B)上的吸附(实心)解吸(空心)等温线

上的 7 倍，表明黑土对豆磺隆的吸附能力明显高于棕壤，这一方面与黑土较高的有机质含量有关，另一方面黑土的粘粒含量也明显高于棕壤，为豆磺隆吸附提供了更多的吸附位点，这与前人研究的结果一致^[9]。

随着 pH 上升，豆磺隆在棕壤和黑土上吸附的 K_f 值明显减小，这与其它磺酰胺类除草剂在土壤上的吸附相似^[5, 10]。由此可见，pH 值对豆磺隆在土壤上的吸附具有显著影响，这可能是由于土壤中豆磺隆的吸附机制随着 pH 值的差异有所不同。豆磺隆是弱酸性化合物， $pK_a=4.2$ ，随着溶液 pH 值变化，豆磺隆在溶液中的存在形态随之发生变化。当溶液 pH 值为 4.6 和 4.8 时，豆磺隆的分子形态含量分别占总量的 28% 和 20%，而且此时豆磺隆的溶解度很小($pH=5, 9 \text{ mg L}^{-1}$)，因此在此 pH 值下，豆磺隆在土壤上吸附的主要机制可能是疏水相互作用。随着 pH 值上升，豆磺隆的溶解度迅速增大 ($pH=7, 1200 \text{ mg L}^{-1}$)，一般来说，疏水相互作用是与有机物的溶解度成反比的，所以豆磺隆在土壤上的吸附迅速下降。此外，随着 pH 值上升，豆磺隆的阴离子形态含量急剧增加，当溶液 pH 值为原土 pH 值时，豆磺隆的阴离子含量占总量的 97% 以上，此时阴离子交换可能是豆磺隆在土壤上吸附的主要机制^[11]，但是随着 pH 值上升，土壤表面负电荷增多，豆磺隆阴离子和土壤表面负电荷的静电斥力逐渐增大，致使豆磺隆很难到达土壤表面，使其吸附下降。

3.3 豆磺隆在棕壤和黑土上的解吸

由图 2 可以看出，豆磺隆在土壤上的解吸等温线也能够用 Freundlich 方程很好的描述，豆磺隆在两种土壤上的解吸等温线始终高于吸附等温线表明豆磺隆在土壤上的解吸存在滞后现象，为进一步认识豆磺隆吸附解吸的滞后现象，使研究结果具有可对比性，对解吸滞后现象进行量化。Huang 等^[12]定义了滞后系数 HI (hysteresis index): $HI=(q_e^d - q_e^s)/q_e^s$ 。式中 q_e^d 和 q_e^s 分别指在吸附和解吸在一定的温度和浓度下，豆磺隆在土壤上的吸附浓度。从表 3 可知，所有的 HI 值均大于 0，表明豆磺隆在棕壤和黑土上均存在解吸滞后现象，随着所设浓度水平的提高， HI 逐渐增加，说明豆磺隆在高浓度水平下更能引起解吸滞后。另外，豆磺隆在黑土上的滞后系数均比在棕壤上的高，表明黑土上豆磺隆更难解吸，这可能是由于黑土的有机质含量更高。

3.4 豆磺隆在棕壤和黑土上的移动性评价

吸附是制约除草剂移动的主要因素之一。

Table 3 The desorption hysteresis index of chlorimuron-ethyl in soils.

表 3 豆磺隆在土壤上的解吸滞后系数

土壤 soil	HI $C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)} =$				
	2	4	8	10	12
棕壤 Brown earth	0.216	0.222	0.228	0.230	0.232
黑土 Black soil	0.225	0.245	0.265	0.271	0.277

Gustafson^[13]提出了 GUS 指数来评价除草剂的淋溶能力。具体公式如下： $GUS=\log(t_{1/2})\times(4-\log K_{OC})$ 。其中 $t_{1/2}$ 是除草剂在土壤上的半衰期， K_{OC} 是土壤有机碳吸附系数。 K_{OC} 可以根据以下公式计算： $K_{OC}=K_f\times 100/OC$ 。式中 OC 为土壤有机碳含量， K_f 为 Freundlich 方程参数。根据黄春燕等的研究^[14]，豆磺隆在土壤上的半衰期大概为 21 天，代入上述公式计算得到豆磺隆在棕壤和黑土上的 GUS 分别为 3.05 和 2.55。根据 Oliveira et al 的研究^[15]，当 $GUS<1.8$ 时，为不淋溶型；当 $GUS>2.8$ 时，为易淋溶型；当 $1.8<GUS<2.8$ 时，为中度淋溶型。由表 2 可知，随着 pH 值的升高，豆磺隆在土壤上的淋溶能力升高。当土壤为强酸性时，豆磺隆在土壤上为不淋溶型；而豆磺隆在棕壤和黑土上（原土 pH 时）分别属于易淋溶型和中度淋溶型，随着降雨和地表冲刷，土壤中吸附的豆磺隆会产生一定程度的淋溶，进而污染地表水和地下水，对人类和生态环境造成危害。

4 结论

- (1) 随着固液比增加，豆磺隆在棕壤和黑土上的吸附效率增大而吸附强度减小，溶液中存在未沉淀的胶体大小的颗粒和颗粒间的相互作用是其主要原因。
- (2) 随着 pH 值上升，豆磺隆的吸附量下降。不同 pH 值时，豆磺隆在棕壤和黑土上的吸附等温线均可用 Freundlich 模型很好的拟合。pH 值较低时，疏水相互作用可能是其在土壤上主要的吸附机制，随着 pH 值升高，阴离子交换可能是主要吸附机制。
- (3) 豆磺隆在棕壤和黑土上的吸附均存在滞后现象，并且豆磺隆在黑土上的解吸滞后作用强于棕壤。豆磺隆在棕壤和黑土上会产生一定程度的淋溶，对人类和生态环境存在着潜在的危害。

References (参考文献)

[1] Wang M. and Q Zhou, Effects of herbicide chlorimuron-ethyl on

- physiological mechanisms in wheat (*Triticum aestivum*)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 64(2), P190-197.
- [2] Yang, Cl, *et al.*, Single and joint effects of pesticides and mercury on soil urease[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(2), P210-216.
- [3] Pusino A., *et al.*, Adsorption and desorption of triasulfuron by soil[J], *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(18), P5350-5354.
- [4] Pusino A., S Petretto, and C Gessa, Sorption of primisulfuron on soil, and inorganic and organic soil colloids[J], *European Journal of Soil Science*, 2004, 55(1), P175-182.
- [5] Caceres L., *et al.*, Metsulfuron-methyl Sorption/Desorption Behavior on Volcanic Ash-Derived Soils. Effect of Phosphate and pH[J], *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(11), P6864-6869.
- [6] OECD, adsorption/desorption using a batch equilibrium method [J], Revised Draft Document OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106, Paris: OECD, 2000, 1-45.
- [7] Hanna K. and C Carteret, Sorption of 1-hydroxy-2-naphthoic acid to goethite, lepidocrocite and ferrihydrite: Batch experiments and infrared study[J], *Chemosphere*, 2007, 70(2), P178-186.
- [8] Rodriguez-Cruz MS, *et al.*, Effect of different wood pretreatments on the sorption-desorption of linuron and metalaxyl by woods[J], *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(16), P7339-7346.
- [9] Goetz AJ, *et al.*, Sorption and mobility of chlorimuron in Alabama soils[J], *Weed Science*, 1989, 37(3), P428-433.
- [10] Pusino A, MV Pinna, and C Gessa, Azimsulfuron sorption-desorption on soil[J], *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(11), P3462-3466.
- [11] Hyun S and LS Lee, Factors controlling sorption of prosulfuron by variable-charge soils and model sorbents[J], *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(4), P1354-1361.
- [12] Huang WL and WJ Weber, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(6), P972-972.
- [13] Gustafson DI, Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability[J], *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1989, 8(4), P339-357.
- [14] Huang Chunyan *et al.* Degradation dynamics of chlorimuron-ethyl in soil[J], *Plant protection*, 2001, 27(3), P15-17. 黄春艳等, 氯嘧磺隆在土壤中降解动态研究[J], *植物保护*, 2001, 27(3), P15-17.
- [15] Oliveira RS, WC Koskinen, and FA Ferreira, Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils[J], *Weed Research*, 2001. 41(2), P97-110.