

己唑醇在土壤中的吸附-解吸特性

韩玲娟¹ 宋稳成² 王鸣华^{1*}

(1. 南京农业大学植物保护学院, 南京, 210095; 2. 农业部农药检定所, 北京, 100026)

摘要 采用批量平衡法和气相色谱法研究了己唑醇在3种土壤中的吸附-解吸特性. 结果表明, 己唑醇在3种供试土壤中的等温吸附-解吸曲线能较好地符合 Freundlich 模型, 其吸附常数(K_f)分别为0.791、2.274和43.800, 显示3种土壤吸附行为存在较大差异. 吸附率与土壤有机质含量(OM)、土壤阳离子交换量(CEC)和粘粒含量呈良好相关性. 己唑醇在粘土和壤土中的等温吸附线属于L型等温吸附线, 砂土中属S型. 己唑醇在土壤中的吸附自由能为 $-5.186 \sim -8.164 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表示吸附机理主要为物理吸附.

关键词 己唑醇, 土壤, 吸附-解吸.

农药在土壤中的吸附-解吸行为被认为是农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素, 吸附容量的大小对农药在土壤中的迁移、转化及其降解等环境行为具有重要影响^[1]. 环境中农药的长期存在以及慢性暴露, 将对人畜健康造成危害. 大量研究表明, 土壤有机质含量(Organic matter content, OM%)、粘粒含量(Clay%)、阳离子交换量(Cation exchange capacity, CEC)和pH值等土壤理化性质对吸附具有重要的影响^[2-7].

己唑醇(hexaconazole)为新开发的三唑类杀菌剂, 可有效地防治子囊菌、担子菌和半知菌所致病害, 如白粉病、灰霉病、黑星病、锈病等^[8]. 尤其对水稻纹枯病等具有极高的生物活性. 随着己唑醇的广泛使用, 其在土壤中的环境行为日益受到关注. 目前, Singh N^[9]研究了己唑醇在印度土壤中的吸附行为, 发现土壤有机碳是影响吸附的主要因素. 我国尚未有关于己唑醇在土壤中的吸附-解吸特性研究的报道.

本文通过研究己唑醇在3种土壤中的吸附-解吸特性, 为预测和评价其在环境中的风险提供实验与理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

己唑醇标准品(质量分数为98%, 农业部农药检定所); 超纯水; 无水氯化钙、丙酮均为分析纯; Agilent 7890A 气相色谱仪(ECD检测器, 美国Agilent公司); R-200 旋转蒸发仪(瑞士BUCHI); N-EVAP 111 氮吹仪(美国Organomation公司); TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂); ZHWY-2102 恒温培养振荡器(上海智城分析仪器有限公司); BS110S 电子天平(北京塞多利斯天平有限公司).

1.2 土壤样品

供试土壤为江西红土、南京黄棕土和东北黑土. 土壤均采自大田表层0—15 cm耕作层, 土壤采回后自然风干碾磨, 过2 mm筛后密封置于 -20°C 冰箱. 供试土壤基本理化性质见表1.

1.3 试验方法

1.3.1 吸附试验

在一系列50 mL具塞三角瓶中分别称取15.0 g供试土壤. 动力学试验以每个三角瓶中加入 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的己唑醇- $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 水溶液30.0 mL, 于恒温振荡器($25 \pm 1^\circ\text{C}$)以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡. 分别于0、0.5、2、4、6、8、12、24 h取样分析; 等温试验以每个三角瓶中加入不同浓度的己唑醇- $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 水溶液(浓度分别为0.05、0.2、1.0、2.5、5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 30.0 mL, 于恒温振荡器($25 \pm 1^\circ\text{C}$)以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡24 h. 将振荡后的土壤悬浊液置入离心管中, 在高速离心机上以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min. 取上层清

液于分液漏斗中,分别加入 20 mL 乙酸乙酯萃取 2 次,合并提取液,经无水硫酸钠过滤至 150 mL 圆底烧瓶中,旋转蒸发仪浓缩近干,氮吹仪吹干,丙酮定容 2 mL. 气相色谱测定己唑醇含量,计算吸附率.

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the three tested soils

土壤类型	土壤质地	有机质含量/%	粘粒含量/%	pH	土壤阳离子交换量/(cmol·kg ⁻¹)
江西红土	砂土	0.64	7.63	4.7	9.82
南京黄棕土	壤土	1.27	12.7	7.2	17.13
东北黑土	粘土	2.23	43.8	5.1	19.56

1.3.2 解吸试验

采用 1.3.1 的方法将样品振荡 24 h 后,测定上清液中己唑醇含量. 离心后的土壤再加入 30.0 mL 的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 水溶液进行振荡. 解吸动力学试验于 0、0.5、2、4、6、8、12、24 h 取样分析;解吸等温试验于 24 h 后取样. 离心后测定上清液中己唑醇含量.

以上所有试验均重复 3 次,并同时设置未加土壤的农药水溶液(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 介质)为空白对照.

1.4 色谱条件^[10]

ECD 检测器,色谱柱:HP-5,30 m×320 mm×0.25 μm 毛细管柱;进样口温度 250 °C,恒流模式,进样量:1 μL;进样模式:分流进样,分流比:10:1;载气(N₂):1 mL·min⁻¹;尾吹气:40 mL·min⁻¹;柱温:起始温度 120 °C,以 20 °C·min⁻¹ 升至 270 °C,保留 4 min;检测器温度 280 °C.

1.5 计算方法

根据我国“化学农药环境安全评价试验准则”^[11],进行如下计算:

$$\text{吸附率: } A = 100(M - C_e \times V_0) / M = 100x / M$$

式中, A 为吸附率; M (mg) 为未加土壤的农药水溶液平衡时农药含量; C_e (mg·L⁻¹) 为经土壤吸附平衡时水相中农药浓度; V_0 (mL) 为水溶液体积; x (mg) 为吸附于土壤中的农药量.

$$\text{解吸率: } D = 100[C \times V - (V_0 - V) \times C_e] / x$$

式中, D 为解吸率; C (mg·L⁻¹) 为解吸质量浓度; V (mL) 为解吸试验后水相体积.

$$\text{Freundlich 模型: } C_s = K_f C_e^{1/n}$$

$$C_s = x/m$$

$$\text{Langmuir 模型: } C_s = KC_e + C_0$$

式中, C_s (mg·kg⁻¹) 为土壤吸附浓度; K_f (mg^{1-1/n}·Lⁿ·kg⁻¹) 和 K (L·kg⁻¹) 为吸附常数; $1/n$ 为吸附系数; m (kg) 为土壤质量; C_0 (mg·L⁻¹) 为平衡浓度为 0 时的吸附量.

$$\text{滞后系数: } H = n_{\text{ads}}/n_{\text{des}}$$

式中, n_{ads} 为吸附经验常数; n_{des} 为解吸经验常数

有机质吸附常数(K_{OM})、吸附自由能(ΔG , kJ·mol⁻¹) 的计算公式如下^[12]:

$$K_{\text{OM}} = 100 K_f / \text{OM}\%$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{OM}}$$

式中, R 为气体摩尔常数(8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹); T 为绝对温度(K).

2 结果与讨论

2.1 己唑醇在土壤中的吸附-解吸动力学特性

预试验表明,水土比在 2:1 时,不同土壤对己唑醇的吸附率均达到 50% 以上. 根据 OECD 标准方法的要求,吸附率至少要大于 20%,最好大于 50%,因此选择 2:1 作为正式试验的水土比. 同时在振荡 24 h 后,没有发现己唑醇因微生物分解、水解或光解而有明显的降解.

己唑醇在土壤中的吸附-解吸动力学结果见图 1、图 2. 结果表明,己唑醇在土壤中的吸附率随时间

的延长而增加,在 12 h 基本达到平衡.己唑醇在土壤中的解吸,除黑土外,在其余两种土壤中 12 h 也基本达到平衡.为保证己唑醇在土壤中吸附和解吸达到完全平衡,试验统一确定 24 h 作为平衡时间.

吸附动力学试验结果表明,己唑醇在 3 种土壤中的吸附能力顺序是:东北黑土 > 南京黄棕土 > 江西红土;其吸附率分别为 96.9%、71.7% 和 50.5%,将吸附率与有机质含量、土壤阳离子交换量和粘粒含量进行回归分析,得到回归方程分别为 $y = 0.0344x - 1.1314$, $R^2 = 0.9952$; $y = 0.2064x + 0.4307$, $R^2 = 0.8942$; $y = 0.7937x - 36.588$, $R^2 = 0.8862$. 因此有机质含量和土壤阳离子交换量及粘粒含量是影响己唑醇吸附的主要因素.而 pH 与吸附率的相关性不明显, R^2 仅有 0.0099.

解吸动力学试验结果表明,农药在 3 种土壤中的解吸能力顺序是:江西红土 > 南京黄棕土 > 东北黑土,即吸附能力越强,解吸附能力越弱.

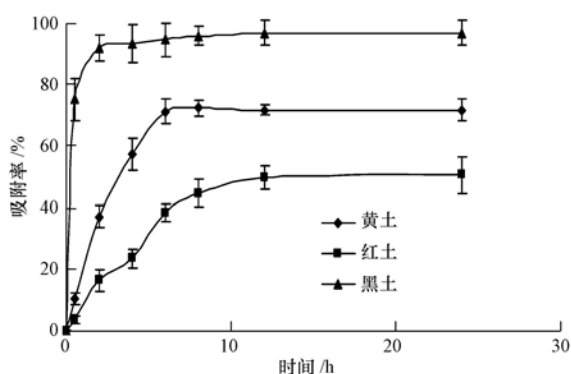


图 1 吸附时间与吸附率的关系

Fig. 1 Relationship between adsorption rate and adsorption time

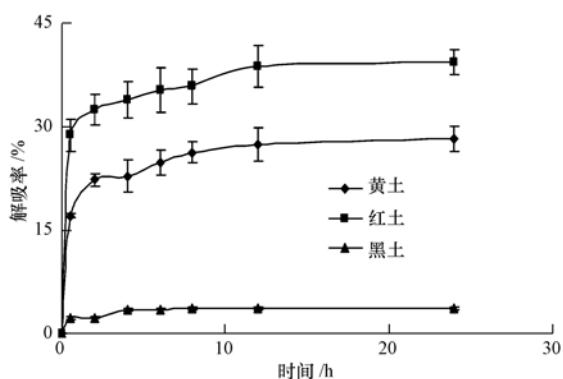


图 2 解吸时间与解吸率的关系

Fig. 2 Relationship between desorption rate and desorption time

2.2 己唑醇在土壤中的等温吸附特性

将试验数据采用 Langmuir 线性模型和 Freundlich 模型进行拟合,得到的吸附方程以及参数如表 2 所示.由表 2 可知,供试土壤对己唑醇的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程,且 Freundlich 方程拟合效果优于 Langmuir 方程.因而采用 Freundlich 模型描述相对较为合理.

吸附常数 K_f 反映了化合物对土壤亲和力的大小,其在东北黑土、南京黄棕土和江西红土中的吸附常数分别为 43.800、2.274 和 0.791.即在 3 种土壤中的吸附能力大小顺序为:东北黑土 > 南京黄棕土 > 江西红土.

己唑醇在 3 种土壤中的吸附等温线见图 3. 通常吸附等温线有 4 种类型,即 S、L、H 和 C 型.由图 3 可知,己唑醇在南京黄棕土和东北黑土上的吸附等温线呈 L 型,表明等温线在初始阶段吸附介质和己唑醇之间有较强的亲和力.随着吸附介质上吸附位点被占领,供试农药寻找吸附位点变得越来越困难,因此随着农药浓度的增加,其吸附率反而降低.而在江西红土上的吸附等温线呈 S 型,表明己唑醇在较低浓度下与水分子有较强的亲和力,随着浓度的增加,己唑醇与土壤的亲和力增强.

表 2 己唑醇在土壤中线性吸附等温方程和 Freundlich 方程拟合比较

Table 2 Comparison of the Linear and Freundlich models for adsorption of hexaconazole in soils

土壤类型	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
	K $/(L \cdot kg^{-1})$	C_0 $/(mg \cdot L^{-1})$	r	K_{f-ads}	$1/n_{ads}$	r
江西红土	0.908 ± 0.146	-0.070 ± 0.014	0.9875	0.791 ± 0.096	0.917 ± 0.054	0.9936
南京黄棕土	2.220 ± 0.221	0.016 ± 0.008	0.9988	2.274 ± 0.227	0.968 ± 0.035	0.9990
东北黑土	27.224 ± 2.468	0.012 ± 0.081	0.9990	43.800 ± 5.917	1.180 ± 0.045	0.9962

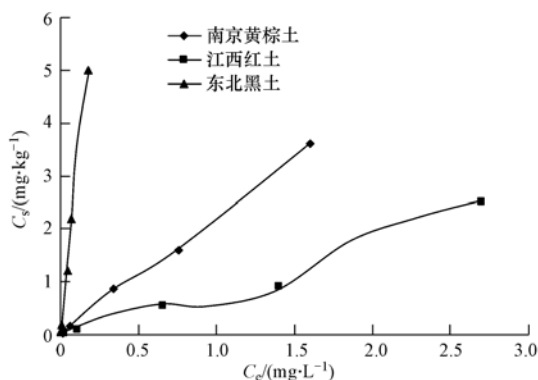


图 3 己唑醇在 3 种土壤中的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of hexaconazole in three different soils

2.3 己唑醇在土壤中的等温解吸特性

己唑醇在 3 种土壤中的解吸常数和滞后系数见表 3. 由表 3 可知,己唑醇在土壤中的解吸过程是非线性的,用 Freundlich 模型能够较好地描述其解吸特性.

H (滞后系数)是不可逆吸附程度的量化指标. 当 $0.7 < H \leq 1.0$ 时,意味着解吸速度和吸附速度相似,其吸附和解吸等温线重合,无滞后作用;当 $H < 0.7$ 时,解吸速度小于吸附速度,为正滞后作用;当 $H > 1.0$ 时,为负滞后作用^[13]. 由表 3 结果可知,己唑醇在江西红土和南京黄棕土中的解吸无滞后作用,在东北黑土中的解吸具有负滞后作用. 这种差距可能与土壤的理化性质及吸附解吸机制有关,有待进一步的验证.

表 3 己唑醇在土壤中的解吸常数及滞后系数

Table 3 Freundlich parameters and hysteresis coefficients for the desorption of hexaconazole in soils				
土壤类型	$K_{f, des}/(mg^{1-n} \cdot L^n \cdot kg^{-1})$	$1/n_{des}$	r	H
江西红土	1.450 ± 0.273	0.948 ± 0.064	0.9908	1.0
南京黄棕土	3.576 ± 0.301	0.869 ± 0.017	0.9868	0.9
东北黑土	76.701 ± 10.257	1.251 ± 0.035	0.9665	1.1

2.4 己唑醇在土壤中的吸附自由能

土壤吸附自由能(ΔG)的大小是反映土壤吸附特性的重要参数,根据其大小可以推断土壤吸附的机制,当吸附自由能变化 $-\Delta G < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时^[3],为物理吸附;反之,则为化学吸附. 物理吸附的吸附平衡速率较快,吸附是可逆过程;而化学吸附的吸附平衡速率较慢,吸附是不可逆过程.

根据 Von Oepen^[14]等测定的各种作用力所引起的吸附热范围(范德华力 $4\text{--}10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 疏水键力 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氢键 $2\text{--}40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 离子交换 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 偶极键力 $2\text{--}29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 化学键 $>60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 由表 4 可知,己唑醇在东北黑土、南京黄棕土、江西红土的吸附自由能变化 $-\Delta G$ 分别为 $5.186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $5.585 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $8.164 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,均小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,推断己唑醇在 3 种土壤上的吸附可能存在范德华力、疏水键力、氢键和偶极键力,而不存在化学键吸附作用. 在土壤中的吸附属于物理吸附^[15],吸附是可逆过程.

表 4 己唑醇在 3 种土壤中的吸附自由能

Table 4 Free energy for hexaconazole sorption in soils				
土壤类型	土壤质地	K_f	K_{OM}	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$
东北黑土	粘土	0.791	123.594	-5.186
南京黄棕土	壤土	2.274	179.055	-5.585
江西红土	砂土	43.800	1964.126	-8.164

3 结论

(1)利用批量平衡法初步研究了己唑醇在土壤中的吸附-解吸特性. 结果表明,己唑醇在 3 种土壤中

的吸附能力大小顺序为:东北黑土 > 南京黄棕土 > 江西红土,解吸能力相反。

- (2) 己唑醇在土壤中的吸附率与土壤有机质含量、土壤阳离子交换量和粘粒含量呈正相关。
- (3) 己唑醇在土壤中的吸附等温曲线能较好地符合 Freundlich 模型,相关系数在 0.9936—0.9990。
- (4) 己唑醇在江西红土和南京黄棕土中的解吸无滞后现象,在东北黑土中的解吸存在负滞后现象。
- (5) 己唑醇在 3 种供试土壤中的吸附均以物理吸附为主。

参 考 文 献

- [1] 刘维屏,季瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素——吸附和脱附[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1):25-30
- [2] Kan A T, Fu G. Adsorption/ desorption hysteresis in organic pollution and soil/sediment[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28:859-867
- [3] Carter M C, Kilduff J E, Weber W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbent[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29:1773-1780
- [4] Jenks B M, Roeth F W, Martin A R, et al. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation[J]. Weed Sci, 1998, 46:132-138
- [5] Mitra S, Bhowmik P C, Xing B. Sorption of isoxaflutole by five different soils varying in physical and chemical properties[J]. Pestic Sci, 1999, 55:935-942
- [6] Oliver D P, Baldock J A, Kookana R S, et al. The effect of landuse on soil organic carbon chemistry and sorption of pesticides and metabolites[J]. Chemosphere, 2005, 60:531-541
- [7] Weber J B, Wilkerson G G, Reinhardt C F. Calculating pesticide sorption coefficient using selected soil properties[J]. Chemosphere, 2004, 55:157-166
- [8] 刘长令. 世界农药信息手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000
- [9] Singh N. Sorption behavior of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties[J]. Agric Food Chem, 2002, 50:6434-6439
- [10] 李佳,龚道新,易丽君,等. 25% 己唑醇·三环唑悬浮剂在水稻植株上的残留与消解动态[J]. 农药, 2010, 49(8):590-592
- [11] 蔡道基. 化学农药环境安全评价试验准则[S]. 北京:国家环保总局, 1989, 1
- [12] Rea J E, Copper C S, Parker A. Pesticide sorption onto aquifer sediments[J]. Geochem Explor, 1998, 64:263-276
- [13] Barriuso E, Laird D A, Koskinen W C, et al. Atrazine desorption from smectites [J]. Soil Sci Soc Am, 1994, 58:1632-1638
- [14] Von Oepen B, Kordel W, Kleln W. Sorption of non-polar and polar compounds to soils: process, measurements and experience with the applicability of the modified OECD guidelines [J]. Chemosphere, 1991, 22:285-304
- [15] 杨克武,安凤春,莫汉宏. 单甲脒在土壤中的吸附[J]. 环境化学, 1995, 14(5):431-435

Adsorption-desorption characteristics of hexaconazole in soils

HAN Lingjuan¹ SONG Wencheng² WANG Minghua^{1*}

(1. College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, China;

2. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing, 100026, China)

ABSTRACT

The adsorption-desorption characteristics of hexaconazole in three different types of soils were studied by batch equilibrium experiment and gas chromatography. The results showed that the adsorption-desorption isotherms of hexaconazole were perfectly fitted to Freundlich model. Significant different adsorption behaviors of hexaconazole were observed in the three types of tested soils, with the adsorption constants being 0.791, 2.274 and 43.800. Moreover, the adsorption rate was in good correlation with OM, CEC and clay of the soil. Adsorption isotherm of hexaconazole exhibited L-type isotherm in clay and loam and S-type isotherm in sand. The free energy of sorption ranged from -5.186 to -8.164 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicating that the adsorption could be physical in nature.

Keywords: hexaconazole, soil, adsorption-desorption.