

杀虫脒在红壤和菜园土中的吸附*

李 勇 徐瑞薇 靳 伟 安 琼

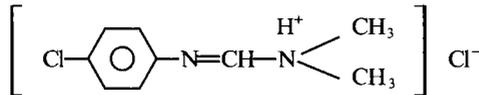
(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 本文研究了杀虫剂杀虫脒在红壤和菜园土中的吸附。结果表明,在吸附杀虫脒的土壤各种组分中,粘粒(<0.002mm)及其矿物类型起着关键性的作用,同时土壤中各种氧化物也发挥一定的作用,而土壤有机质的作用则不明显。由于红壤和菜园土的土壤组成和性质存在差别,因此它们对杀虫脒的吸附特征也不一样,菜园土对杀虫脒的吸附强度和数量均高于红壤。

关键词 杀虫脒,红壤,菜园土,吸附

中图分类号 X53

杀虫脒是一种较早开发和应用的杀虫剂,广泛应用于防治水稻三化螟、二化螟、稻纵卷叶虫以及其他农作物害虫。杀虫脒的化学名称为N-(2-甲基-4-氯苯基)-N,N-二甲基甲脒盐酸盐,其结构式如下:



分子量为233^[1]。由于杀虫脒易溶于水,且存在潜在的致膀胱癌的可能性,它在土壤及水体中的环境行为一直为环境科学家们所重视。作为一个独特的具有阳离子特性的有机农药,它与带有负电荷的土壤颗粒的吸附作用是评价其环境隐患的一个重要方面,如土壤吸附量大,残留于土壤的数量则大,且不易受到土壤微生物的攻击而降解,而呈后患;如土壤吸附量少,则易于随土壤水运动,通过渗漏、淋溶和地表径流进入水体,危害人体健康。

土壤有机质和粘土矿物在杀虫脒的吸附过程中发挥着不同的关键作用。土壤中粘土矿物^[2]和土壤粘粒组分^[3,4]与杀虫脒是通过较强的阳离子交换反应发生相互作用的,作用强度由粘土矿物的种类不同而变化。土壤有机质中胡敏酸和富里酸与杀虫脒之间也是主要通过阳离子交换反应发生相互作用的,同时氢键、van der Waals力和电荷转移等也发挥一定的作用^[5~7]。

本文则通过杀虫脒与我国红壤和菜园土的三个不同发生层次土壤之间的相互作用,研究杀虫脒在上述两类土壤不同层次中的吸附特征,探讨其吸附作用机制。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号29377280)部分内容

收稿日期:1997-10-10;收到修改稿日期:1998-02-05

1 材料与方法

采集红壤(江西鹰潭)和菜园土(江苏南京)不同层次土样,自然风干并磨碎,剔除石砾和粗有机杂质后,过 20 目筛,备用吸附试验,其各项化学性质见表 1。

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the soils studied

土壤类型	层次	O.M.	pH	CEC	机械组成(%)				活性氧化物(%)			
					Mechanical composition				Content of active oxides			
					粒径(mm) Size(mm)							
Soil type	Layer	(g/kg)	(H ₂ O)	cmol(+)/kg	2~0.2	0.2~0.02	0.02~0.002	<0.002	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂
红壤	A	7.0	5.68	7.15	2.1	32.1	28.9	36.9	0.20	0.14	0.003	0.018
	B	3.4	5.98	9.57	2.2	22.9	27.4	47.5	0.24	0.20	0.015	0.038
	C	2.3	6.17	12.76	2.0	23.7	23.5	50.8	0.14	0.16	0.003	0.043
菜园土	A	20.0	7.39	13.20	0.9	55.8	26.5	16.8	0.29	0.07	0.084	0.045
	B	11.3	7.97	12.05	1.1	55.4	26.2	17.3	0.22	0.06	0.086	0.045
	C	7.0	8.23	12.32	0.8	54.3	26.2	18.7	0.10	0.06	0.125	0.040

溶解杀虫脒(纯度为 99.8%, Chem Service)于水中配置成浓度为 400 μ g/ mL 的标准储备液,其中杀虫脒已完全阳离子化。

吸附试验采用三重,称取 4g 土壤样品置于 20mL 0.01mol/L NaCl 溶液中,杀虫脒浓度分别为 0.05, 0.20, 0.80, 2.00, 5.00, 10.00 μ g/ mL。样品在恒温 25 $^{\circ}$ C 下振荡 24 小时,达到平衡后,悬液在 5000rpm 下离心 5 分钟后分层,上清液通过酸碱转化和萃取提纯,其有机相进气相色谱仪分析,测定平衡液中杀虫脒的浓度,吸附态的杀虫脒通过差减法计算得到。数据分析和图示应用 SIGMAPLOT 软件。

气相色谱分析条件如下:气相色谱仪,岛津 GC~9A; 色谱柱,6%SE-30/ Chromosorb WHP 80~100 目玻璃柱,内径 3mm,柱长 2m,柱温 175 $^{\circ}$ C; 检测器,氮磷检测器;进样口温度为 250 $^{\circ}$ C,检测器温度为 280 $^{\circ}$ C;载气,氮气,流速为 60mL/ min;燃气,氢气,流速为 3~4mL/ min,空气流速为 100mL/ min;铷珠电压,6.8 \times 2V。采用内标面积法定量,检测极限为 1 μ g/ kg,杀虫脒出峰时间为 4.4min。

2 结果

1. 杀虫脒在红壤中的吸附等温线如图 1 所示。根据 Giles 等的分类^[8],吸附等温线为“L”型,表明杀虫脒与红壤土壤颗粒之间存在有较强的作用力。吸附数据能与 Langmuir 方程吻合很好($P < 0.001$),因此可计算出杀虫脒在红壤各层次上的吸附参数(表 2)。这种类型的吸附等温线能说明杀虫脒是占据红壤颗粒表面具有相同特点的吸附位。

杀虫脒这种阳离子型杀虫剂在红壤中的吸附量是随着土壤深度的增加而递增的,C 层(母质层)的最大可能吸附量是 A 层的两倍多。另外联系表 1 也可看出,杀虫脒在不同层次的吸附量与土壤有机质含量关系不密切,却与 pH,阳离子交换量,土壤粘粒含量(< 0.002 mm)和活性氧化硅含量成正相关,这与 Calvet 的结论一致^[9],与土壤中活性氧化

铁含量成反相关。

表2 杀虫脒在红壤中的吸附参数

Table 2 Adsorption parameters of chlordimeform for red soil (calculated by Langmuir equation)

土壤层次 Soil layer	$K^{1)} \pm SE^{2)}$	$Xm^{3)} \pm SE$	$r^{4)}$
A	0.40±0.10	13.03±2.16	0.979
B	0.37±0.10	15.65±1.34	0.984
C	0.42±0.07	34.67±2.58	0.996

1) K 为 Langmuir 吸附系数; 2) SE 为标准差; 3) Xm 为可能吸附最大值($\mu\text{g/g}$); 4) r 为实测值与 Langmuir 方程计算值之间的相关系数。

2. 杀虫脒在菜园土中的吸附等温线如图 2 所示,也成“L”型,且存在较强的作用,吸附数据与 Langmuir 方程能够很好地吻合 ($P<0.001$),其各吸附参数见表 3。

表3 杀虫脒在菜园土中的吸附参数

Table 3 Adsorption parameters of chlordimeform for vegetable soil (calculated by Langmuir equation)

土壤层次 Soil layer	$K^{1)} \pm SE^{2)}$	$Xm^{3)} \pm SE$	$r^{4)}$
A	0.44±0.07	54.71±4.48	0.998
B	0.51±0.07	54.18±3.86	0.998
C	0.62±0.20	63.30±12.44	0.992

注: 1)、2)、3)和4)同表2。

杀虫脒在菜园土中的吸附量也是随着土壤深度的增加而递增。各层的吸附系数 K 值只有 0.1 左右的差别,也呈递增顺序。这两个参数与土壤有机质、CEC 关系不密切,但与土壤粘粒含量($<0.002\text{mm}$)、pH 值、活性氧化锰含量正比例关系。另外,也与活性氧化铁含量成反比例关系。

3 讨论

3.1 杀虫脒在红壤和菜园土中吸附的差别

两类土壤不同的化学组成就决定了杀虫脒在它们中的吸附存在较大的差别。红壤粘

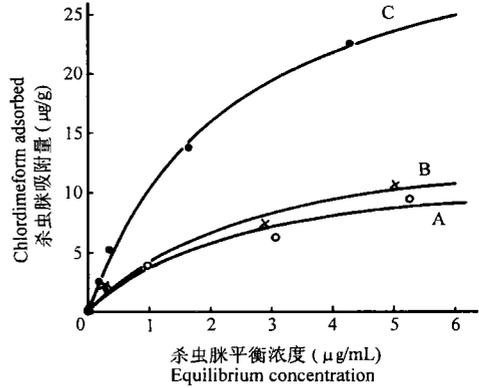


图 1 杀虫脒在红壤中的吸附等温线 (○、×、●各表示 A, B, C 层的浓度实测值, 曲线表示 Langmuir 方程拟合的吸附等温线)

Fig. 1 Adsorption isotherms of chlordimeform for A layer, B layer, and C layer of red soil at 25°C

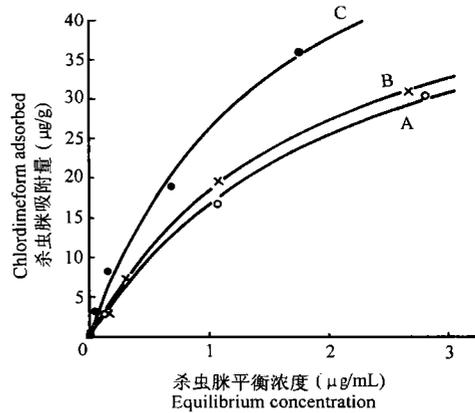
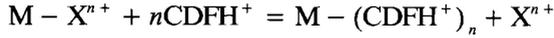


图 2 杀虫脒在菜园土中的吸附等温线 (○、×、●各表示 A, B, C 层的浓度实测值, 曲线表示 Langmuir 方程拟合的吸附等温线)

Fig. 2 Adsorption isotherms of chlordimeform for A layer, B layer, and C layer of vegetable soil at 25°C

土矿物以 1:1 型的高岭土为主, 含有大量水合氧化物^[10], A, B, C 三层粘粒含量分别为 36.9%, 47.5% 和 50.8%。菜园土的粘土矿物以 2:1 型的伊利石、蛭石为主, 也含有较多的水合氧化物^[10], A, B, C 三层粘粒的含量分别为 16.8%, 17.3% 和 18.7% (表 1)。根据 Hermosin 等的试验结果和结论^[2,3], 杀虫脒与粘土矿物的作用的机制主要是阳离子交换反应方程式如下:



其中 M 为粘土矿物颗粒, X^{n+} 为交换性阳离子 (如 K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等), $CDFH^+$ 表示杀虫脒阳离子形态, 同时也存在氢键、vander Waals 力和电荷转移等作用。杀虫脒与高岭土、伊利石、蛭石的作用位置集中在粘土颗粒的外表面和晶体的边缘, 而且伊利石、蛭石与杀虫脒之间的作用力强度高于高岭土。杀虫脒在高岭土上的最大可能吸附量为 $10\mu\text{mol/g}$, 伊利石为 $260\mu\text{mol/g}$ 和蛭石为 $360\mu\text{mol/g}$ ^[2,3]。因此, 虽然菜园土的粘粒含量比红壤低很多, 但由于其粘土矿物的吸附量大, 而使得最大可能吸附量超出红壤数倍。另外, 杀虫脒在菜园土中的吸附系数 K 值 (0.44~0.62) 也大于在红壤中的 K 值 (0.37~0.42), 这与 Hermosin 等的结论是一致的^[2,3]。

3.2 杀虫脒在红壤和菜园土各层次中的吸附差异

3.2.1 红壤 如图 1 所示, A, B 两层次的最大可能吸附量和吸附系数比较接近, 然而, 除活性氧化铁外 A, B 两层的化学性质却相差显著, 尤其是粘粒含量和活性氧化硅的含量。而 B, C 两层性质差异低于 A, B 层的差异。故氧化铁之类物质如活性氧化铁和水合氧化铁等在吸附作用中发挥着比较特殊的作用, 可能是浅层 (A, B) 土壤中氧化铁类物质含量较高, 覆盖在土壤粘粒的表面^[9], 影响着粘土矿物对杀虫脒的吸附, 而氧化铁类物质本身也能吸附杀虫脒, 但对吸附强度和吸附量的影响远没有粘土矿物类型大^[11], 因此在红壤中形成 A, B 两层明显低于 C 层吸附的现象。从吸附系数 K 值的变化也能得到验证。

3.2.2 菜园土 如图 2 所示, A, B, C 三层的杀虫脒吸附变化趋势与红壤吸附状况基本一致。除 CEC 外, A, B 两层化学性质相近, 它们的吸附系数 (K 值) 和最大可能吸附量也相近, 但比 C 层低。然而, 其差异程度要比红壤低, 这主要是由于 A, B, C 三层化学性质差异没有红壤变化的那样剧烈。

3.3 土壤有机质的作用

Maqueda 等指出^[5~7], 土壤有机质的两个重要组成成分胡敏酸和富里酸能通过阳离子交换反应强烈吸附杀虫脒, 其中羧基和酚羟基两个功能团在吸附中发挥主要的作用, 其他的作用力可能有氢键、vander Waals 力和电荷转移等作用。胡敏酸吸附杀虫脒的最大可能吸附量为 $1675\mu\text{mol/g}$, 高于富里酸的最大吸附量 ($1475\mu\text{mol/g}$)。Maqueda 等还指出^[4], 由于有机质在土壤中的含量很低, 土壤中所含较多的不同形态的氧化物也会覆盖在土壤有机质的表面, 而使它对吸附杀虫脒的影响相对较小。在本吸附试验中土壤有机质含量最高值只有 2%, 最低为 0.23%, 由于相同的理由可使有机质含量与杀虫脒吸附之间相关不显著。

3.4 对水环境质量的影响

在大田条件下, 杀虫脒的表土施用量为 $0.20\mu\text{g/g}$ 左右。根据本吸附试验的结果, 杀虫脒在红壤表土中的吸附量约为施用量的 50%, 菜园土则为 70% 左右, 而且下层土壤的吸

附能力还要高。因此,无论是红壤还是菜园土都能对杀虫脒的向下淋溶起到拦截作用,降低污染地下水资源的可能性,其中菜园土要强于红壤。当然,当降雨强度很大时,该拦截作用还是有限的。

4 结论

在吸附杀虫脒的土壤各种组分中,粘粒($< 0.002\text{mm}$)及其矿物类型起着关键性的作用,同时各种氧化物也发挥一定的作用。

杀虫脒与土壤颗粒之间主要通过阳离子交换反应发生作用,也可能存在氢键、vander Waals 力和电荷转移等作用。

菜园土对杀虫脒的吸附强度和数量均高于红壤。

参 考 文 献

1. 沈阳化工研究院编. 农药商品手册. 北京: 中国农药工业协会出版, 1988
2. Hermosin M C, Perez Rodriguez J L. Interaction of chlordimeform with clay minerals. *Clays Clay Miner.*, 1981, 29: 143~152
3. Hermosin M C, Maqueda C, Perez Rodriguez J L. Estudio de la adsorción de clordimeform en suelos. *Proc. 3^{er} Cong. Nac. Quim. Sevilla (Spain) 1980*, (1): 381~388
4. Maqueda C, Perez Rodriguez J L, Eugenio M P. Interaction of chlordimeform with clay fraction of a variable charge soil. *Soil Science*, 1986, 141(2): 138~143
5. Maqueda C, Perez Rodriguez J L, Martín F, Hermosin M C. A study of interaction between chlordimeform and humic acid from a typical chromoxerert soil. *Soil Science*, 1983, 136: 75~81
6. Maqueda C, Morillo E, Perez Rodriguez J L. Interaction in aqueous solution of certain pesticides with fulvic acids from a spodosol soil. *Soil Science*, 1989, 148(5): 336~345
7. Maqueda C, Morillo E, Perez Rodriguez J L, Justo A. Adsorption of chlordimeform by humic substances from different soils. *Soil Science*, 1990, 150(1): 431~437
8. Giles C H, MacEwan T H, Nakhwa S N, Smith D. Studies on adsorption: II. A system of classification of solution adsorption isotherm and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. *J. Chem. Soc.*, 1960, 3973~3993
9. Calvet R. Adsorption-desorption phenomena. In: Hance R J ed. *Interaction Between Herbicides and the Soil*. London: Academic Press, 1980. 1~30
10. 熊毅, 李庆逵主编. 中国土壤(第二版). 北京: 科学出版社, 1990
11. Khan S U. *Pesticides in the soil environment*. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1980

ADSORPTION OF CHLORDIMEFORM ON RED SOIL AND VEGETABLE SOIL

Li Yong Xu Rui-wei Jin Wei An Qiong

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

Summary

The adsorption of chlordimeform on red soil and vegetable soil was studied in this work. The results showed that the clay fraction of the soil was principally responsible for the adsorption phenomenon, though oxides in the soil also played a certain role. Soil organic matter also had a high adsorption capacity for this pesticide, but its influence on the adsorption phenomenon was very slight because of its low content in the soil. The different characteristics of chlordimeform adsorption on two studied soils were also discussed in this paper.

Key words Chlordimeform, Red soil, Vegetable soil, Adsorption