

氰在土壤中的吸附与转化*

李保同^{1,2} Ren Yonglin³ 曾鑫年²

(1 江西农业大学农学院, 南昌 330045)

(2 华南农业大学农药与化学生物学教育部重点实验室, 广州 510642)

(3 Cooperative Research Centre for National Plant Biosecurity, LPO Box 5012, Bruce, ACT 2617, Australia)

摘要 氰(C_2N_2)是一种具有替代溴甲烷潜力的新熏蒸剂,明确 C_2N_2 在土壤中的吸附与转化行为对 C_2N_2 的安全应用具有重要的意义。利用静态法研究了 C_2N_2 在土壤中的吸附与转化过程,土壤对 C_2N_2 的吸附速率与土壤的理化性质有关,受环境温度、土壤含水量和土壤生物的影响较少,与熏蒸浓度无关。采用气相色谱(GC)和流动注射分析仪(FIA)测定了土壤对 C_2N_2 的吸附率和 C_2N_2 在土壤中的可能转化产物。结果表明,土壤对 C_2N_2 的吸附能力很强,熏蒸 2 h 吸附率在 75% 以上,熏蒸 24 h 吸附率在 98% 以上,并可快速转化为 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 。其中,大约 20% 的 C_2N_2 转化为 NH_4^+ 和 NO_3^- , 13% 的 C_2N_2 转化为 HCN。熏蒸 48 h 未检测到 NO_2^- 。HCN 在土壤中不稳定,可进一步转化为其他含氮化合物。

关键词 氰(C_2N_2); 熏蒸剂; 转化; 土壤; 氰化氢(HCN)

中图分类号 TS210.753 **文献标识码** A

土壤熏蒸是控制土传病害和土壤害虫的有效手段^[1-2],同时可促进作物生长发育和提高产量^[3-4]。溴甲烷(methyl bromide, MB)是目前土壤处理效果最好的熏蒸剂,由于其对臭氧层的破坏作用,根据《蒙特利尔议定书》将于 2015 年禁止使用^[5]。因此,探寻适合土壤处理的溴甲烷替代技术成为当前植物保护界研究的热点。氰(C_2N_2)在标准状况下是无色、易燃、略带苦杏仁气味的有毒气体^[6],其物理常数介于熏蒸剂溴甲烷和硫酰氟之间,澳大利亚联邦科学与工业组织(CSIRO)和堪培拉大学已联合将其开发为新熏蒸剂^[7]。Ren 等^[8-10]报道用 C_2N_2 熏蒸可有效防治土壤中腐霉菌(*Pythium sulcatum*)、疫霉菌(*Phytophthora cryptogea*)、立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*)和白缘象甲(*Graphognathus leucoloma*)等病虫害,对草莓、肉蓯蓉等作物种子发芽和生长无不良影响,具有替代溴甲烷用于土壤病虫害防治的潜力。

熏蒸剂在熏蒸过程中粒子空气间的数量随着时间的延长而下降,其消失速率可估计熏蒸剂的平均浓度及其范围。熏蒸剂对有害生物的试验浓度-时间值决定着处理的效果,了解熏蒸剂的吸附与持续时间是熏蒸技术应用的基础^[11]。熏蒸剂及其转

化的有毒产物在土壤中的持续时间直接影响着残留的产生。因此,探明熏蒸剂及其转化的有毒产物在土壤中的行为和生态风险对熏蒸剂的安全性评价具有重要意义。李保同等^[12-13]研究了 C_2N_2 及其转化产物 HCN 在土壤中的残留分析方法;Ren 等^[8]报道了 C_2N_2 在土壤中具有较溴甲烷更强的分散和穿透能力。有关 C_2N_2 在土壤中的吸附与转化行为未见报道。本文以气相色谱(GC)和流动注射分析仪(FIA)为研究手段,采用静态法研究了 C_2N_2 在土壤中吸附与转化途径以及最终产物,以期对 C_2N_2 在土壤中的安全应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要化学试剂和气体原料

氰化钾(KCN):分析纯,成都格雷西亚化学技术有限公司产品;硫酸铜($CuSO_4$)、98% 硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠、乙二醇四乙酸二钠、磷酸氢二钠、水杨酸钠、二水亚硝基铁氰化钠、次氯酸钠:分析纯,均为北京化学试剂厂产品。 C_2N_2 标准气体:在抽除空气的铃形管内, KCN 在热饱和的 $CuSO_4$ 溶液中反应生成 C_2N_2 ,用带气体密度电平的气相色谱仪

* 国家自然科学基金项目(30960081)、江西省自然科学基金资助项目(20114BAB204010)资助

作者简介:李保同(1966—),男,江西崇仁人,博士,教授,主要从事农药残留分析研究。Tel:0791-83828121, E-mail:libt66@163.com

收稿日期:2012-07-19;收到修改稿日期:2012-11-10

标定其纯度在 93% 左右,主要杂质为空气;HCN 标准气体:在抽除空气的密闭聚乙烯塑料袋内,KCN 在 H_2SO_4 溶液中反应生成 HCN,用带气体密度电平的气相色谱仪标定其纯度在 99% 左右,主要杂质为空气^[13]。

1.2 土样采集及样品处理

黏质土取自江西省浮梁县鹅湖镇高岭村菜地(0~6 cm 土层),为黑钙土,有机质 34.2 g kg^{-1} , pH7.2,含水量 9.65%;壤土取自江西农业大学农业科技园菜地(0~6 cm 土层),为黄棕壤,有机质 24.0 g kg^{-1} , pH6.7,含水量 8.00%;砂质土为加入 30% 细沙的壤土,有机质 16.8 g kg^{-1} , pH6.9,含水量 5.60%。分别将 5 点采集的 10 kg 土样,混匀后过 20 目筛,以除去草根、树叶和碎石等杂物,装入聚乙烯袋内,在 4℃ 左右的冰箱内保存。

1.3 静态实验

土壤吸附 C_2N_2 的实验在 100 ml 配气瓶中,温度通过水浴控制。在配气瓶内装入土样 100 g (装载系数为 90%),旋紧瓶盖(带圆式 Tuf-Bond 型橡胶隔垫)后,用 100 ml 气密性注射器加入标定的 C_2N_2 气体,上下翻转配气瓶 3~4 次,置于通风橱内熏蒸,定时测定顶空 C_2N_2 和 HCN 的浓度,以及土壤中 C_2N_2 、HCN、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 含量。

温度对土壤吸附 C_2N_2 的影响:在 100 ml 配气瓶内装入 100 g 壤土土样,加入 10 mg 标定的 C_2N_2 气体,在一定温度条件下熏蒸 2 h,用 100 μl 气密性注射器取顶空 60 μl 气体注入色谱仪内,测定各处理顶空 C_2N_2 及其转化产物 HCN 浓度。实验设熏蒸温度 5、10、15、20、25、30、35、40℃ 等 8 个处理,重复 3 次。

湿度对土壤吸附 C_2N_2 的影响:壤土土样在 105℃ 烘箱中烘 4 h,再用去离子水加湿配制含水量不同的土壤样品。在 100 ml 配气瓶内装入 100 g 土样,加入 10 mg 标定的 C_2N_2 气体,在 25℃ 条件下熏蒸 2 h,按 1.3.1 中的方法测定各处理顶空 C_2N_2 及其转化产物 HCN 浓度。实验设土壤含水量 1%、8%、15%、20% 等 4 个处理,重复 3 次。

土壤类型对吸附 C_2N_2 的影响:在 100 ml 配气瓶内装入 100 g 土样,加入 10 mg 标定的 C_2N_2 气体,在 25℃ 条件下熏蒸 2 h,按 1.3.1 中的方法测定各处理顶空 C_2N_2 及其转化产物 HCN 浓度。实验设黏质土、壤土、砂质土等 3 个处理,重复 3 次。

土壤生物对吸附 C_2N_2 的影响:壤土土样在 110℃ 烘箱中灭菌 12 h,再用去离子水加湿配制含水

量 8% 的土壤样品。在 100 ml 配气瓶内装入 100 g 土样,加入 10 mg 标定的 C_2N_2 气体,在 25℃ 条件下熏蒸 48 h,按 1.3.1 中的方法定时测定各处理顶空 C_2N_2 及其转化产物 HCN 浓度。实验设未灭菌壤土和灭菌壤土 2 个处理,重复 3 次。

1.4 分析测试

顶空 C_2N_2 和 HCN 分析: C_2N_2 和 HCN 分析采用 TP101D 气相色谱仪(北京时代新维测控设备有限公司),配有 NPD 检测器和数据处理仪。分离柱为 GSQ 型毛细管柱(10 m \times 0.53 mm,膜厚 250 μm),汽化室、检测器温度 150℃,柱温 98℃,色谱柱氮气(N_2)流速 120 ml min^{-1} ,氢气(H_2)流速 80 ml min^{-1} 。顶空 C_2N_2 和 HCN 体积质量浓度分析参照文献[13]测定。气体体积质量浓度按公式 $V_{D(\mu\text{l})} = [(T^\circ\text{C} + 273) \div 273] \times (760 \div P_{\text{mm}}) \times (X_{(\text{mg L}^{-1})}^{-1} \div 1\ 000) \times (22.414 \div W_{(\text{g mol}^{-1})}^{-1}) \times V_{(\text{L})} \times (100 \div N\%) \times 10^6$ 计算。式中:T 为室内摄氏温度; P_{mm} 为大气压(mm Hg); $X_{(\text{mg L}^{-1})}^{-1}$ 为需配制气体的浓度(mg L^{-1}); $W_{(\text{g mol}^{-1})}^{-1}$ 为气体摩尔质量; $V_{(\text{L})}$ 为需配制气体的体积; $N\%$ 为标定的气体百分含量; $V_{D(\mu\text{l})}$ 为需从标定的气体中移取的气体体积(μl)。用 500 μl 气密性注射器取一定量标定的 C_2N_2 或 HCN 气体,注入装有 3~4 粒玻璃珠(直径 3 mm 左右)的 250 ml 密闭圆瓶内,分别配制成 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、5 mg L^{-1} 的 C_2N_2 或 HCN 标准气体,备用。用 100 μl 气密性注射器取 C_2N_2 或 HCN 标准气体 60 μl ,按浓度由低到高顺序注入色谱仪内,测定各处理的峰面积。在此色谱条件下, C_2N_2 和 HCN 的保留时间分别约为 0.43 min 和 0.95 min,标准曲线线性范围均在 0.01~5 mg L^{-1} ,决定系数(R^2)分别为 0.999 7 和 0.999 8,仪器最小检出量均为 $6.0 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ 。

土壤中 C_2N_2 及其转化产物分析:在 100 ml 配气瓶内装入 100 g 壤土土样,用 100 ml 气密性注射器加入 10 mg 标定的 C_2N_2 气体,在 25℃ 条件下熏蒸一定时间,测定各处理土壤中 C_2N_2 、HCN、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 含量。实验设熏蒸时间 2、4、6、12、24、48 h 等 7 个 C_2N_2 熏蒸处理,以空白土样处理为对照,重复 3 次。土壤中 C_2N_2 和 HCN 残留量分析参照文献[14]测定。即在 100 ml 配气瓶内加入 20 g 空白土样和 30 ml 30% H_2SO_4 溶液,盖紧瓶盖后,用 500 μl 气密性注射器取一定量标定的 C_2N_2 或 HCN 气体注入配气瓶内,在平衡温度 50℃ 条件下平衡 0.5 h。用 100 μl 气密性注射器取配气瓶顶空 60 μl 气体注

入色谱仪内,测定各处理 C_2N_2 或 HCN 的峰面积。在另一组 100 ml 配气瓶内加入 20 g 熏蒸土样和 30 ml 30% H_2SO_4 溶液,盖紧瓶盖后,在平衡温度 $50^\circ C$ 条件下平衡 0.5 h,按上述方法测定各处理的峰面积。以添加标定的 C_2N_2 或 HCN 气体的土样处理为标准,按公式 $R(mg\ kg^{-1}) = (m_{spike} \times S_{aged}) / (M_{spike} \times S_{spike})$ 计算熏蒸土样中 C_2N_2 或 HCN 残留量。式中: m_{spike} 为空白样品中添加标定的 C_2N_2 或 HCN 气体的质量 (μg); S_{aged} 为熏蒸土样顶空 C_2N_2 或 HCN 峰面积; S_{spike} 为添加标定的气体样品顶空 C_2N_2 或 HCN 峰面积; M_{spike} 为空白土样和熏蒸土样质量 (g)。在此色谱条件下, C_2N_2 和 HCN 在土壤中的最低检测限分别为 $0.016\ mg\ kg^{-1}$ 和 $0.028\ mg\ kg^{-1}$ 。

土壤中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 测定:称取约 10 g 土样,置于 100 ml 的三角瓶内,加入 $2\ mol\ L^{-1}$ KCl 溶液 50 ml,盖紧磨口塞,在摇床上振荡提取 30 min,混合液静置 5 min 后,将上清液转入离心管内,以 $5\ 000\ r\ min^{-1}$ 的转速离心 30 min。上清水溶液用 $0.45\ \mu m$ 的滤膜进行减压抽滤。滤液用流动注射分析仪 (QuikChem FIA + 8500series 型,美国 Lachat 公司生产)测定 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 的浓度。 NH_4^+ 体积质量浓度参照文献 [15] 测定, NO_3^- 和 NO_2^- 体积质量浓度参照文献 [16] 测定,标准曲线线性范围均在 $0.025 \sim 20.000\ mg\ L^{-1}$, 决定系数 (R^2) 为 0.999 9,最低检测限均为 $0.005\ mg\ L^{-1}$ 。土壤中 C_2N_2 的转化产物 NH_4^+ (或 NO_3^- 、 NO_2^-) 摩尔数按公式 $r_n = (m_a - m_b) / m_m$ 计算, C_2N_2 的转化率按公式 $R = r_n \times m_c / 2M$ 计算。式中: m_a 为熏蒸样品中 NH_4^+ (或 NO_3^- 、 NO_2^-) 质量 (g); m_b 为空白样品中 NH_4^+ (或 NO_3^- 、 NO_2^-) 背景质量 (g); m_m 为 NH_4^+ (或 NO_3^- 、 NO_2^-) 摩尔质量 ($g\ mol^{-1}$); r_n 为熏蒸样品中 C_2N_2 的转化产物 NH_4^+ (或 NO_3^- 、 NO_2^-) 的摩尔数 (mol); m_c 为 C_2N_2 摩尔质量 ($g\ mol^{-1}$); M 为熏蒸样品中加入的标准 C_2N_2 气体质量 (g); R 为 C_2N_2 转化为 NH_4^+ (或 NO_3^- 、 NO_2^-) 的转化率 (%)。

C_2N_2 的添加剂量与转化率的关系分析:在 100 ml 配气瓶内装入 100 g 壤土土样,加入一定量标定的 C_2N_2 气体,在 $25^\circ C$ 条件下熏蒸 48 h,按上述方法测定各处理土壤中 C_2N_2 、HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量,计算 C_2N_2 转化为 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 的转化率。实验设添加标定的 C_2N_2 气体 5、10、20、40 mg 等 4 个处理,以空白土样处理为对照,重复 3 次。

2 结果与讨论

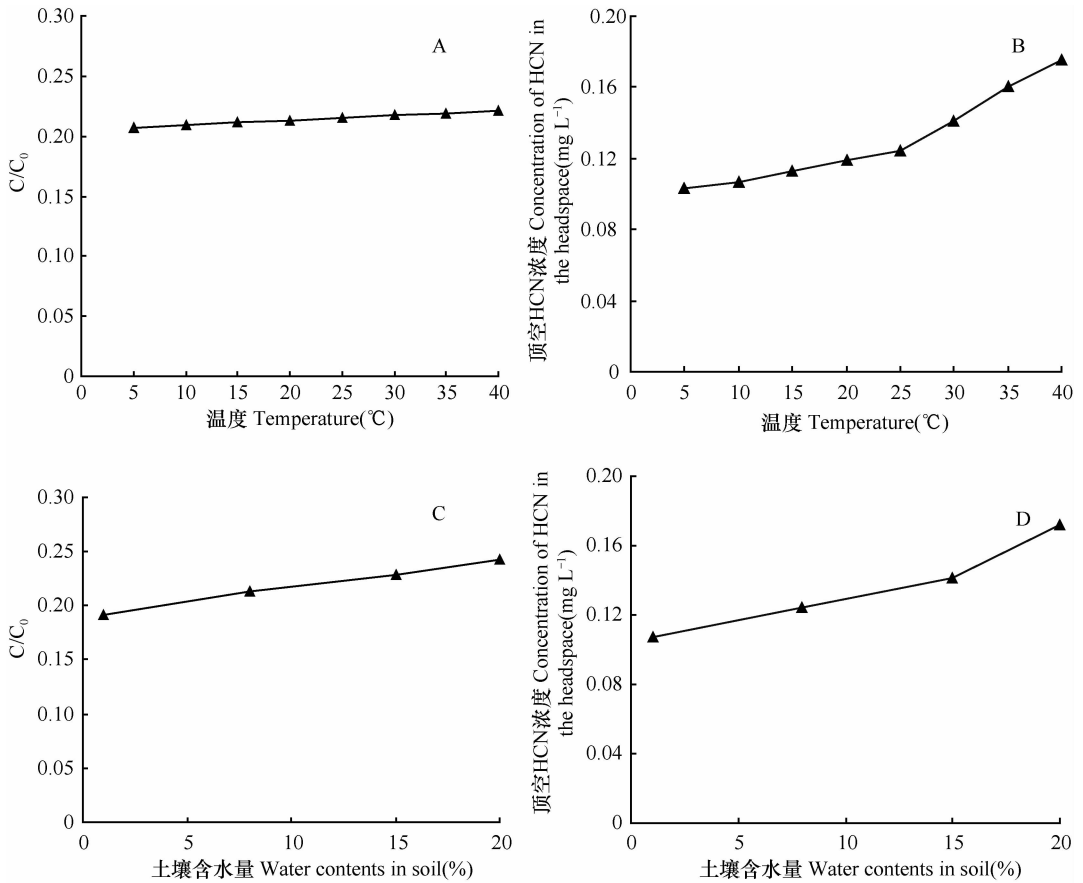
2.1 对土壤吸附 C_2N_2 的影响

温度与土壤吸附 C_2N_2 的关系及对 C_2N_2 转化为 HCN 的影响见图 1A、图 1B。结果显示,土壤对 C_2N_2 具有较强的吸附能力,熏蒸 2 h 75% 以上的 C_2N_2 被土壤吸附,同时产生少量的 HCN。温度对土壤吸附 C_2N_2 的影响较少,在 $5 \sim 40^\circ C$ 范围内土壤对 C_2N_2 的吸附随温度的升高而略有下降 (见图 1A),同时转化释放至顶空的 HCN 随温度的升高而略有上升 (见图 1B)。湿度与土壤吸附 C_2N_2 的关系及对 C_2N_2 转化为 HCN 的影响见图 1C、图 1D。结果显示,土壤湿度对土壤吸附 C_2N_2 的影响也较少,土壤对 C_2N_2 的吸附随含水量的增加略有下降 (见图 1C),而所转化释放至顶空的 HCN 随含水量的增加略有上升 (见图 1D)。

土壤类型对吸附 C_2N_2 有较大影响,在黏质土、壤土和砂质土顶空 C_2N_2 的浓度与添加浓度的比值 (C/C_0) 分别为 0.142、0.215 和 0.286,同时转化释放至顶空的 HCN 浓度分别为 0.146、0.124 和 0.101 $mg\ L^{-1}$,即对 C_2N_2 的吸附强度黏质土 > 壤土 > 砂质土, C_2N_2 转化为 HCN 的速率黏质土 > 壤土 > 砂质土。

土壤生物对吸附 C_2N_2 影响较少,灭菌土壤吸附 C_2N_2 的速率略低于含水量相同的未灭菌土壤 (见图 2A),但总体趋势相同。同时,熏蒸后 12 h, C_2N_2 在灭菌土壤中转化释放至顶空的 HCN 略低于未灭菌土壤,尔后略高于未灭菌土壤,但总体趋势也相同 (见图 2B)。

土壤是一个复杂的生态体系,对气体的吸附可能是物理吸附、水解、分解、表面催化反应等的结果^[17]。熏蒸后 12 h,在土壤中检测到约 40% 的 C_2N_2 (见图 3),且对 C_2N_2 的吸附强度黏质土 > 壤土 > 砂质土,说明熏蒸的前期土壤对 C_2N_2 的吸附存在较强的物理吸附。温度和含水量对 C_2N_2 的吸附影响较少,但呈现明显的线性关系,说明 C_2N_2 的吸附存在土壤表面的催化作用。 C_2N_2 能在水中溶解,并进一步转化为 HCN^[6]。本实验证实, C_2N_2 在土壤中的吸附率与土壤含水量成反比,而转化为 HCN 的转化率与土壤含水量成正比,说明土壤湿度可降低对 C_2N_2 的吸附,但可加速 C_2N_2 向 HCN 的转化。灭菌土壤与未灭菌土壤对 C_2N_2 的吸附及其转化为 HCN 的速率存在差异,但总体趋势相同,说明生物不是影响 C_2N_2 吸附及转化为 HCN 的关键因素,产生差异的原因可能是由于高温灭菌改变了土壤中的有机质和表面能性质所致。



注: A. 温度与土壤吸附 C_2N_2 的关系; B. 温度与 C_2N_2 的转化产物HCN发生量的关系; C. 土壤含水量与吸附 C_2N_2 的关系;
D. 土壤含水量与 C_2N_2 的转化产物HCN发生量的关系

Note: A. Effect of temperature on C_2N_2 absorption in soil; B. Effect of temperature on transformation of C_2N_2 into HCN in the headspace; C. Effect of water content in soil on C_2N_2 absorption; D. Effect of water content in soil on transformation of C_2N_2 into HCN in the headspace

图1 温度和土壤含水量对顶空 C_2N_2 浓度 (C) 与添加浓度 (C_0) 比值及 C_2N_2 的转化产物 HCN 发生的影响
Fig. 1 Effects of the temperature and water contents in soil on ratio of C_2N_2 concentration (C) to added concentration (C_0) and transformation of C_2N_2 into HCN in the headspace

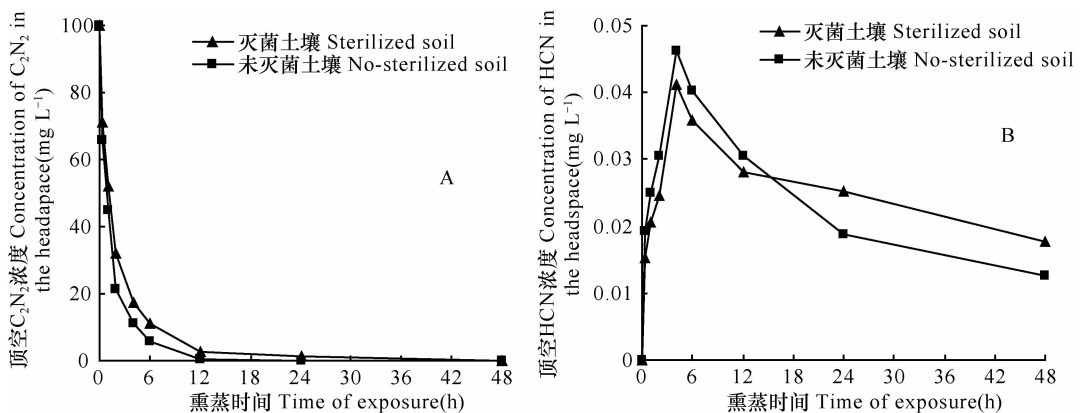


图2 C_2N_2 在灭菌和未灭菌土壤中的吸附行为(A)及其转化产物 HCN 的消失规律(B)

Fig. 2 C_2N_2 adsorption behaviour (A) and disappearance of its transformation product, HCN (B) in sterilized and non-sterilized soils

2.2 C_2N_2 在土壤中的转化

C_2N_2 在土壤中吸附及其转化为 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 的转化率见图 3。结果显示,熏蒸 12 h 土壤中 C_2N_2 的吸附量随熏蒸时间的增加而快速上升,尔后快速下降。熏蒸 4 h C_2N_2 转化为 HCN 的转化率随熏蒸时间的增加而上升,熏蒸后 4 h 约 13% 的 C_2N_2 转化为 HCN,尔后缓慢下降;熏蒸 24 h C_2N_2 转化为 NH_4^+ 和 NO_3^- 的转化率随熏蒸时间的增加而上升,尔后保持稳定。熏蒸后 12 h 检测到土壤中约有 40% 的 C_2N_2 , 同时有 8% 的 C_2N_2 转化为 HCN, 10% 的 C_2N_2 转化为 NH_4^+ , 7% 的 C_2N_2 转化为 NO_3^- ; 熏蒸后 48 h 检测到土壤中约有 3% 的 C_2N_2 , 同时有 3% 的 C_2N_2 转化为 HCN, 11% 的 C_2N_2 转化为 NH_4^+ , 8% 的 C_2N_2 转化为 NO_3^- 。熏蒸 48 h 均未检测到 NO_2^- 。

添加不同剂量 C_2N_2 与土壤中 C_2N_2 及其转化产物 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量的关系见图 4。结果显示,土壤中 C_2N_2 、HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量与 C_2N_2 的添加剂量成正相关, C_2N_2 转化为 HCN、 NH_4^+ 、 NO_3^- 的转化率分别在 3%、11% 和 8% 左右,与 C_2N_2 的添加剂量之间无明显相关性。

C_2N_2 在土壤中可转化为 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- , 而这些产物只占添加 C_2N_2 的小部分,这意味着还存在其他的降解途径和产物。Brotherton 报道 C_2N_2 在水中可缓慢水解为草酸和 NH_4^+ , 通入含有锌、钙、锰和汞的酸溶液中可获得草酰胺和草酸铵, 通入胺溶液中可产生芳香胺和氨, 并很容易生成氨脒和许多未鉴定的副产物^[6]。 C_2N_2 在熏蒸土壤过程中是否存在

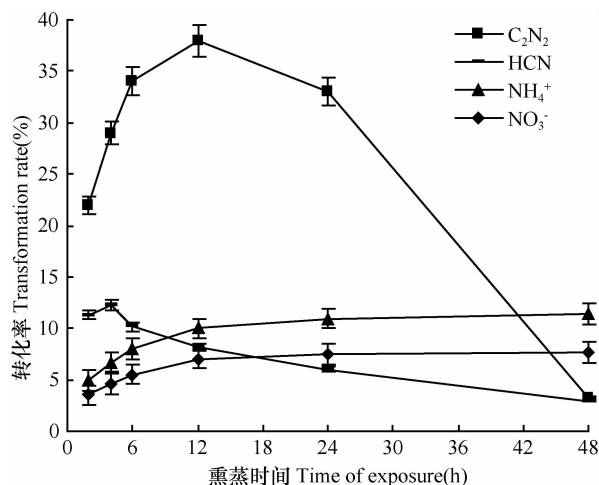


图 3 C_2N_2 转化为 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 的摩尔比与熏蒸时间的关系

Fig. 3 Effect of exposure time on mol ratio of HCN, NH_4^+ and NO_3^- transformed from C_2N_2 in the soil

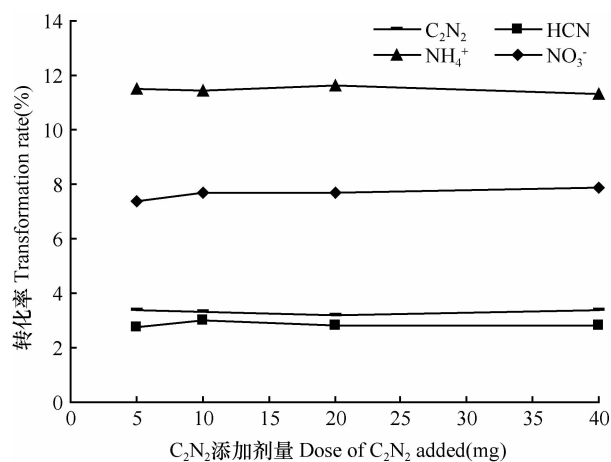


图 4 C_2N_2 转化为 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 的摩尔比与 C_2N_2 添加浓度的关系

Fig. 4 Effect of concentration of C_2N_2 added on mol ratio of HCN, NH_4^+ and NO_3^- transformed from C_2N_2 in the soil

在类似反应,有待进一步研究。对 HCN 在土壤中的环境行为研究较多, Peter 等报道 HCN 在水和碱性土壤中可解离为 CN^- , 并进一步转化为铁氰络合物、 NH_4^+ 、 SCN^- 和 $HCNOH_2$ ^[18-19], 这些行为很可能是土壤中 C_2N_2 的转化产物 HCN 的重要归宿。

C_2N_2 在土壤中转化的有毒产物为 HCN。Ren 等研究结果表明, C_2N_2 按 100 mg kg^{-1} 质量浓度熏蒸, 可有效地控制土壤中所有的有害生物^[8]。假如应用于土壤中的 C_2N_2 全部转化为 HCN, 土壤中的 HCN 质量浓度为 104 mg kg^{-1} , 大大低于澳大利亚规定的自由 HCN 在土壤中的最大允许残留限量 (250 mg kg^{-1})^[8]。因此, C_2N_2 在土壤中具有较好的应用前景。

3 结 论

土壤对 C_2N_2 的吸附率与土壤的理化性质有关, 受环境温度、土壤含水量和土壤生物的影响较少, 与熏蒸浓度无关。土壤对 C_2N_2 的吸附能力很强, 熏蒸 2 h 吸附率在 75% 以上, 熏蒸 24 h 吸附率在 98% 以上, 并可快速转化为 HCN、 NH_4^+ 和 NO_3^- 。其中, 大约 20% 的 C_2N_2 转化为 NH_4^+ 和 NO_3^- , 13% 的 C_2N_2 转化为 HCN。熏蒸 48 h 未检测到 NO_2^- 。HCN 在土壤中不稳定, 可进一步转化为其他含氮化合物。

参 考 文 献

[1] Duniway J M. Status of chemical alternatives to methyl bromide

- for pre-plant fumigation of soil. *Phytopathology*, 2002, 92(12): 1337—1343
- [2] Cryer S A, van Wesenbeeck I J, Knuteson J A. Predicting regional emissions and near-field air concentrations of soil fumigants using modest numerical algorithms: A case study using 1, 3-dichloropropene. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(11): 3401—3409
- [3] Yuen G Y, Schroth M N, Weinhold A R, et al. Effects of soil fumigation with methyl bromide and chloropicrin on root health and yield of strawberry. *Plant Disease*, 1991, 75(4): 416—420
- [4] Wonsook H, Robert S M, Dilip S, et al. 2-D Simulation of non-isothermal fate and transport of a drip-applied fumigant in plastic-mulched soil beds. I. Model development and performance investigation. *Transport in Porous Media*, 2009, 78:77—99
- [5] Bell C H. Fumigation in the 21st century. *Crop Protection*, 2000, 19(5):563—569
- [6] Brotherton T K, Lynn J W. The synthesis and chemistry of cyanogen. *Chemical Review*, 1959, 59: 841—883
- [7] CSIRO, The University of Canberra. Cyanogen fumigants and methods of fumigation using cyanogen. International Patent Application PCT/AU95/00409. 1995
- [8] Ren Y L. Carbonyl sulfide and cyanogen as potential new soil fumigants//Proceedings of International Conference on Alternatives to Methyl Bromide. Sevilla Spain, 2002: 391—394
- [9] Ren Y L, Sarwar M, Wright E J. Development of cyanogen for soil fumigation//Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions. Florida USA, 2002: 631—634
- [10] Ren Y L, Desmarchelier C J, Matthiessen J N, et al. First results from ethanedinitrile (C_2N_2) field trials in Australia//Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions. California USA, 2003: 251—253
- [11] Banks H J. Behaviour of gases in grain storage//Fumigation and controlled atmosphere storage of grain. Proceedings of International Conference. Singapore, 1990: 237—246
- [12] 李保同,曾鑫年,任永林,等.吹扫捕集气相色谱法分析土壤中熏蒸剂氰与氰化氢残留量.分析测试学报,2012,31(2): 225—229. Li B T, Zeng X N, Ren Y L, et al. Determination of cyanogen and hydrogen cyanide residues of fumigant in soil by gas chromatography with purge and trap (In Chinese). *Journal of Instrument Analysis*, 2012,31(2):225—229
- [13] 李保同,曾鑫年,任永林,等.顶空气相色谱法测定小麦中熏蒸剂氰与其代谢物氰化氢的残留量.农药学报,2011,13(6): 613—620. Li B T, Zeng X N, Ren Y L, et al. Determination of fumigant residues of cyanogen and its metabolite hydrogen in wheat by headspace gas chromatography (In Chinese). *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2011, 13(6):613—620
- [14] 李保同,曾鑫年,任永林,等.顶空气相色谱法测定土壤中氰和氰化氢残留量.土壤学报,2012,49(6): 1113—1118. Li B T, Zeng X N, Ren Y L, et al. Determination of residues of cyanogen and hydrogen cyanide in soil with headspace gas chromatography (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(6): 1113—1118
- [15] Scott Hofer Applications Group. Determination of ammonia (sallylate) in 2 M KCl soil extracts by flow injection analysis (QuikChem Method 12 - 107 - 06 - 2 - A). Lachat Instruments 5600 Lindburgh Drive Loveland, Colorado 80539 USA, 2003, 9
- [16] Krista Knepel Applications Group. Determination of nitrate in 2 M KCl soil extracts by flow injection analysis (QuikChem Method 12 - 107 - 04 - 1 - B). Lachat Instruments 5600 Lindburgh Drive Loveland, Colorado 80539 USA, 2003, 8
- [17] 刘俊锋,耿春梅,张逸,等.羰基硫(COS)在五种富氧型土壤中的吸收与转化.环境化学,2011,30(3):579—584. Liu J F, Geng C M, Zhang Y, et al. Uptake and conversion of carbonyl sulphide in fiveoxic soils (In Chinese). *Environment Chemistry*, 2011, 30(3):579—584
- [18] Peter K. Behaviour of cyanides in soil and groundwater: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 115: 279—307
- [19] Mitsuo M, Toshinori K. Elution and decomposition of cyanide in soil contaminated with various cyanocompounds. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97: 99—110

ADSORPTION AND TRANSFORMATION OF CYANOGEN IN SOIL

Li Baotong^{1,2} Ren Yonglin³ Zeng Xinnian²

(1 College of Agronomy, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

(2 Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology of the Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(3 Cooperative Research Centre for National Plant Biosecurity, LPO Box 5012, Bruce, ACT 2617, Australia)

Abstract Cyanogen (C_2N_2) is a new type of fumigant that has the potential to replace methyl bromide. So it is of important significance to ascertain the behaviour of C_2N_2 in adsorption and transformation in soil for its safety application. Adsorption and transformation of C_2N_2 in soil was investigated using the static method under controlled conditions. C_2N_2 adsorption rates in soil was related with physicochemical properties of the soil, and slightly related with the ambient temperature, the soil water content and soil organisms, but not related with the application rate of the fumigant. C_2N_2 adsorp-

tion rate and its possible transformation products (HCN , NH_4^+ , NO_3^- and NO_2^-) were determined using the gas chromatography (GC) coupled with a nitrogen-phosphorus detector (NPD) and the flow injection analyzer (FIA) with a Photometric detector. Results show that the soil had a very high C_2N_2 adsorption capacity with a rate being over 75% within 2 h of fumigation and over 98% within 24 h. The absorbed C_2N_2 could be quickly transformed, about 13% into HCN , and 20% into NH_4^+ and NO_3^- . No NO_2^- was detected within 48 h. HCN in soil was not stable and could be further transformed into other nitrogenous compounds.

Key words Cyanogen (C_2N_2); Fumigant; Transformation; Soil; Hydrogen cyanide (HCN)

(责任编辑: 陈德明)