

酰胺类除草剂在土壤上吸附的位置能量分布分析*

李克斌 刘广深 刘维屏[†]

(浙江大学环境科学研究所, 杭州 310027)

摘要 根据异丙甲草胺、乙草胺、丙草胺和丁草胺在六种土壤上的等温吸附结果, 计算了它们在六种土壤上的位置能量分布和有机质标化的平均分配常数。结果表明: 四种除草剂在六种土壤上的吸附等温线为 Freundlich 型; 低浓度范围内, 农药在土壤上的吸附首先发生在土壤表面的高能吸附位置上; 土壤表面位置能量分布的具体情况与被吸附农药性质有关; 土壤上的吸附位置数或吸附容量主要与土壤有机质含量有关, 粘土对吸附也有一定的贡献; 疏水键合机理在四种酰胺类除草剂吸附过程中起着重要的作用。

关键词 位置能量分布, 吸附, 酰胺类除草剂

中图分类号 X592

土壤对农药的吸附/解吸一直被认为是控制农药环境行为的重要过程^[1]。土壤对农药的吸附常用吸附等温线来描述, 对于有机质含量中等和较高的土壤, 疏水性农药在其中的吸附一般符合线性分配机理, 而极性或弱极性农药在土壤、沉积物上的吸附, 大多遵循非线性吸附, 吸附等温线可用 Freundlich 方程拟合^[2, 3]。

土壤是一种由天然有机质、矿物质、氧化物等组成的复合体, 它具有复杂的化学组成和化学、物理结构。在这种复杂体系中, 吸附剂表面的非均匀性起着重要的作用, 在对吸附过程进行物理化学解说时须予以考虑^[4]。虽然在大多数情况下 Freundlich 方程能很好的拟合实验数据, 但它是一个经验式, 其中的参数 K_f 、 n 物理意义不明确, 很难和吸附剂性质结合起来解释实验数据。另外, K_f 是一个具有 $[M/V]^n$ 量纲的量, 吸附等温线参数 (K_f 、 n) 常随土壤特性、被吸附农药的结构、性质及环境因素变化而不同。 n 值不同, K_f 量纲自然也会不同, 严格地讲不同量纲的 K_f 不宜比较。不过目前仍有不少学者用 K_f 值比较不同吸附剂对污染物的吸附能力, 但这还值得商榷。

位置能量分布, 即吸附中心数对吸附能的导数, 它体现了吸附剂表面的定量特性。经 Roginsky 发展可以用一种简单的近似处理方法, 从实验吸附等温线来估算吸附剂表面的能量分布, 从而有助于人们了解吸附剂表面的非均匀性。Carter^[5] 最先应用该方法研究了预先附载天然有机质对活性炭吸附三氯乙烯及 1, 2, 4- 三氯苯的影响。Yuan^[6] 进一步扩展了它的应用领域, 用此函数解说莠去津和扑灭通在腐殖酸、胡敏素上的竞争吸附和吸附剂表面的非均匀性。本文尝试应用位置能量分布函数来比较六种土壤对四种酰胺类除草剂的吸附性能, 并结合分配常数探讨农药结构对吸附的影响。

1 基础理论

非均匀表面的吸附等温线可以表示为^[5, 6]:

$$q_e(C_e) = \int_0^{\infty} q_h(E, C_e) F(E) dE \quad (1)$$

式中, $q_e(C_e)$ 为实验测定的吸附等温函数, $q_h(E, C_e)$ 为局部吸附等温函数, $F(E)$ 为能量 (E) 分布函数。

* 国家自然科学基金 (批准号: 30270767) 项目

[†] 通讯作者

收稿日期: 2001- 10- 29; 收到修改稿日期: 2002- 04- 26

实际吸附能的最大和最小值不易确定, 为方便起见积分限取 $0^+ \rightarrow \infty$ 。

Carter 采用了“近似凝聚”法(CA), 即用一阶梯函数代替局部吸附等温线来简化(1)式的积分, 阶梯函数为:

$$q_h(E, C_e) = \begin{cases} 0 & E < E^*(C_e) \\ q^0(E) & E \geq E^*(C_e) \end{cases} \quad (2)$$

式中, $q^0(E)$ 为具有吸附能为 E 的局部均匀表面的最大吸附容量。

此式假设当平衡浓度为 C_e 时, 如果吸附能大于或等于 $E^*(C_e)$, 那么吸附点被全部饱和, 反之吸附点空闲。因此 E^* 可以看作在平衡浓度 C_e 时发生吸附作用的最低键合能。 E^* 与 C_e 的关系可由阶梯函数与 Langmuir 等温吸附函数偏差最小导出:

$$C_e = C_s \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right] \quad (3)$$

式中, C_s 为溶液中溶质的最大溶解度, R 为气体常数, T 为温度。

将(2)式代入(1)式并结合(3)式得:

$$q_e(E^*) = \int_E^{\infty} q^0(E) F(E) dE \quad (4)$$

$$q_e(E^*) = \int_E^{\infty} F'(E) dE \quad (5)$$

其中, $F'(E) = q^0(E) F(E)$, 对(5)式求 E^* 微分得:

$$\frac{dq_e}{dE^*} = F'(E^*) \quad (6)$$

把 Freundlich 方程代入(3)式、(6)式分别得:

$$q_e = K_f C_s^n \exp\left[-\frac{nE^*}{RT}\right] \quad (7)$$

$$F'(E^*) = \frac{K_f n C_s^n}{RT} \exp\left[-\frac{nE^*}{RT}\right] \quad (8)$$

(8)式用来分析吸附剂表面位置能量分布情况。土壤中农药残留浓度一般较低, 并且变化范围有限。在有限的浓度范围内, 不可能精确地表征吸附剂表面的位置能量分布, 但仍然可以用近似位置能量分布, 考察吸附过程中吸附剂表面位置能量分布的相对变化情况。

2 材料与方 法

2.1 试剂

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, 风干过筛(孔径为 1.0mm)后待用。农药乙草胺、丙草胺、丁草胺由杭州农药厂提供, 异丙甲草胺由中国水稻研究所提供。经实验室进一步提纯后纯度大于 97%。分析纯甲醇经进一步蒸馏后供 HPLC 用作流动相。

2.2 吸附实验

吸附实验采用平衡振荡法, 称 5.00 g 已过筛的土壤样品于具塞三角锥形瓶, 加入 25.0 ml 一定浓度的除草剂水溶液, 密封后在 15 ± 5 °C 条件下机械振荡 24 h, 然后以 1200 r min^{-1} 离心 15 min, 取上层清液过 0.45 μm 水系滤膜, 滤液直接在 Spectra-physics 高效液相色谱上分析。

2.3 分析条件

色谱柱为 YWG-C₁₈ (10 μm, Φ4.5 mm × 20 mm), 分析乙草胺、异丙甲草胺时流动相为甲醇+水(体积比分别为 75:25、70:30), 分析丙草胺、丁草胺时流动相为甲醇+水(体积比分别为 85:15、82:18), 同时加入磷酸调节 pH 为 3.0, 流动相流速为 1.0 ml min^{-1} , 用 Spectra100UV-VIS 检测器, 分析乙草胺、异丙甲草胺、丙草胺、丁草胺时检测波长分别设置在 220、230、227、225 nm 处, 色谱数据处理在 Supper 色谱工作站上完成。

平衡吸附量根据加入的溶液体积和溶液吸附前后浓度变化, 按质量衡算得出。

表 1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils

土壤编号 No. of soil	采样地 Site of sampling	土壤类别 Type of soil	有机质 O. M. (g kg ⁻¹)	pH (V (soil): V (H ₂ O) = 1:1)	粘粒 Clay (g kg ⁻¹)	粉粒 Silt (g kg ⁻¹)	砂粒 Sand (g kg ⁻¹)	CEC (cmol(+) kg ⁻¹)
1	余杭	水稻土	40	7.67	378	482	61	30.0
2	余杭	水稻土	34	6.66	206	436	304	12.3
3	安吉	水稻土	43	7.36	151	442	344	17.8
4	安吉	山地黄壤土	38	4.61	237	346	358	10.9
5	德清	山地黄壤土	2.5	5.23	253	326	371	34.6
6	上虞	盐碱土	7.1	8.42	97	838	44	8.8

3 结果与讨论

3.1 酰胺类除草剂在土壤上的等温吸附

农药在土壤、沉积物上的吸附等温线大多符合 Freundlich 模型。四种除草剂在六种土壤上的等温吸附数据用 Freundlich 吸附等温线方程拟合,拟合参数列于表 2。由回归结果表 2 可见,四种酰胺类除草剂在六种土壤上的吸附等温线为 Freundlich 型,这种 L 类形状的等温线表明,在低浓度范围内吸附剂对吸附质具有较高的亲合力^[7]。

表 2 四种乙酰胺类除草剂在六种土壤上 Freundlich 吸附等温线的回归参数

Table 2 Sorption coefficients (K), slope (n) and regression coefficients (r) of four acetanilide herbicides sorption by different soils

土壤编号 No. of soil	异丙甲草胺 Metolachlor			乙草胺 Acetochlor		
	吸附常数	拟合系数	拟合相关系数	吸附常数	拟合系数	拟合相关系数
	K	n	r	K	n	r
1	0.00710	0.821	0.982	0.0190	0.734	0.996
2	0.00384	1.083	0.998	0.0135	0.753	0.989
3	0.01083	0.776	0.997	0.0188	0.658	0.994
4	0.00630	0.878	0.992	0.0154	0.657	0.973
5	0.00476	0.195	0.981	0.00556	0.465	0.983
6	0.00395	0.636	0.985	0.00729	0.465	0.960

土壤编号 No. of soil	丙草胺 Pretiachlor			丁草胺 Butachlor		
	吸附常数	拟合系数	拟合相关系数	吸附常数	拟合系数	拟合相关系数
	K	n	r	K	n	r
1	0.0384	0.706	0.998	0.281	0.891	0.972
2	0.0456	0.667	0.327	0.633	0.633	0.995
3	0.0703	0.578	0.690	0.365	0.365	0.964
4	0.0243	0.820	0.519	0.458	0.458	0.996
5	0.0106	0.549	0.355	0.315	0.315	0.996
6	0.0216	0.491	0.356	0.399	0.399	0.996

3.2 酰胺类除草剂在土壤上的位置能量分布

根据异丙甲草胺(1 868 $\mu\text{mol L}^{-1}$)、乙草胺(827 $\mu\text{mol L}^{-1}$)、丙草胺(160 $\mu\text{mol L}^{-1}$)、丁草胺(74 $\mu\text{mol L}^{-1}$)

L^{-1}) 的溶解度和方程(3), 可计算出四种除草剂在实验浓度范围内的相对吸附能 E^* 值的范围分别为: $7.1 \sim 15.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $5.4 \sim 14.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $2.1 \sim 14.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $3.6 \sim 14.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。再由式(8) 计算出在上述能量范围内四种酰胺类除草剂在六种土壤上的位置能量分布, 结果示于图 1~ 图 4。

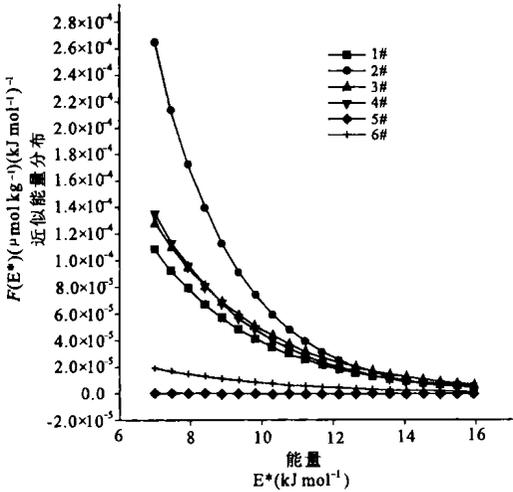


图 1 异丙甲草胺在六种土壤上位置能量分布

Fig. 1 Site energy distribution of metolachlor on six soils

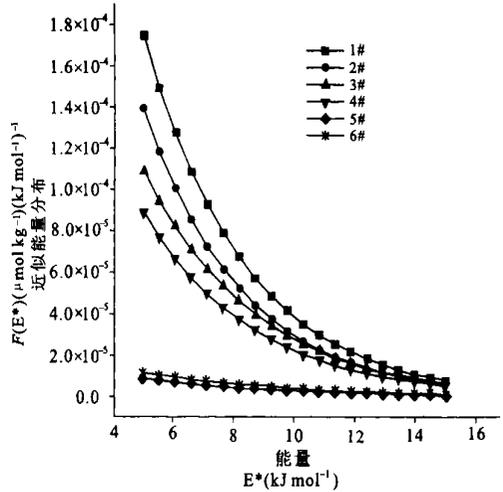


图 2 乙草胺在六种土壤上位置能量分布

Fig. 2 Site energy distribution of acetochlor on six soils

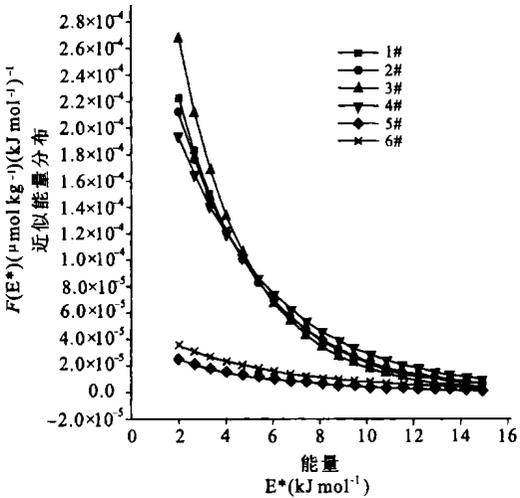


图 3 丙草胺在六种土壤上位置能量分布

Fig. 3 Site energy distribution of pretiachlor on six soils

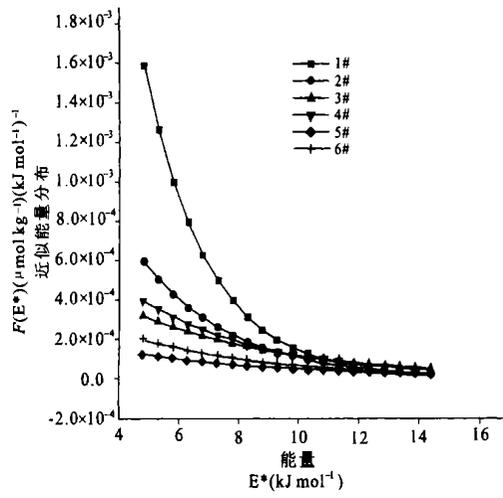


图 4 丁草胺在六种土壤上位置能量分布

Fig. 4 Site energy distribution of butachlor on six soils

由图 1~ 图 4 可以明显看出, 异丙甲草胺、乙草胺、丙草胺和丁草胺在六种土壤上位置能量分布曲线的形状及变化趋势类似, 随着能量 E^* 的增加, 位置能量分布函数按指数函数迅速衰减, 土壤上的高能吸附位置数较少; 在实验范围内四种除草剂在 1~ 4 号土壤(有机质含量 $34 \sim 40 \text{ g kg}^{-1}$) 上的位置能量分布曲线比较靠近, 且总高于它们在 5、6 号土壤(有机质含量 $2.5 \sim 7.1 \text{ g kg}^{-1}$) 上的位置能量分布曲线, 并且 5、6 号土壤上的位置能量分布曲线几乎平行于能量轴。

某一能量范围内位置能量分布曲线下方的面积可看作是 该范围能量的吸附位置数或吸附容量。因此由图 1 可见, 在 $7.0 \sim 8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 的能量范围内, 六种土壤对吸附异丙甲草胺位置数次序为: $2 > 4 > 3 > 1 > 6 > 5$; 能量在 $8.5 \sim 12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 内的吸附位置数次序为: $2 > 3 > 4 > 1 > 6 > 5$; 能量在 $12.5 \sim$

16 kJ mol⁻¹范围内的吸附位置数次序为: 3 > 4 ≥ 2 ≥ 1 > 6 > 5。上述结果表明, 随着异丙甲草胺吸附量的增多, 3号土壤上的高能吸附位置数比2号和4号土壤上的高能吸附位置数减少得快; 2号土壤上的低能吸附位置数较多, 吸附表面较均匀。5、6号土壤上的吸附位置数少, 对异丙甲草胺的吸附容量小。另外结合(3)式可以看出, 在低浓度范围吸附时, 农药首先占据土壤上的高能吸附位, 此时土壤对农药的吸附也较强。这与四种农药在六种土壤上具有L型吸附等温线一致。

图2、3和4可进一步看出, 乙草胺在六种土壤中吸附时(图2), 1~6号土壤上能量在5~12 kJ mol⁻¹范围内的吸附位置数次序为: 1 > 2 > 3 > 4 > 6 > 5; 在12~15 kJ mol⁻¹范围内的吸附位置数次序为: 1 > 3 > 2 > 4 > 6 > 5。在实验所考察的浓度范围内, 1号土壤上的吸附位置数最多, 所以它对乙草胺的吸附容量应最大。

由图3可见, 在2~5 kJ mol⁻¹能量范围内, 六种土壤对丙草胺的吸附位置数次序为: 4 > 1 > 2 > 3 > 6 > 5; 在5~15 kJ mol⁻¹能量范围内的吸附位置数次序为: 3 > 2 ≥ 1 > 4 > 6 > 5。

丁草胺在六种土壤中吸附时(图4), 1~6号土壤上能量在3~9 kJ mol⁻¹范围内的吸附位置数次序为: 1 > 2 > 4 > 3 > 6 > 5; 在9~15 kJ mol⁻¹范围的吸附位置数次序为: 3 > 4 ≥ 2 ≥ 1 ≥ 6 ≥ 5。1号土壤上的低能吸附位置数明显较多, 吸附表面也较均匀。

许多研究结果表明, 非离子型有机化合物在土壤、沉积物及水体基质中的吸附与吸附剂中的有机质含量有关^[8, 9]。四种酰胺类除草剂在5、6号土壤上的吸附位置数明显低于1~4号土壤上的吸附位置数(1~4号土壤的吸附位置数比较接近), 这可从供试土壤的组成不同给以解释。如表1所示, 六种土壤中无机物含量相差不大, 其中5号土壤中的粘粒和砂粒含量较之2、3和4号土壤中的为高, 6号土壤中的粉砂比其余五种土壤中的粉砂含量高。如果粘粒、粉砂或砂粒对农药吸附影响较大这一结论成立的话, 就很难解释四种除草剂在5、6号土壤中的吸附位置数远低于在其它几种土壤中的吸附位置数这一实验现象。而土壤中有机质含量的高低正与上述实验现象相吻合。可见土壤中有机质含量也是影响四种除草剂吸附量的主要因素。

3.3 农药性质对土壤吸附性能的影响

由上述对四种农药在六种土壤上吸附时土壤表面位置能量分布分析结果可见, 农药不同时, 六种土壤上不同能量吸附位置数的相对多少会发生变化。这可能是由于农药性质或土壤中有机质的组成不同, 从而导致四种酰胺类除草剂在土壤上的主要吸附机理的不同, 并且进一步影响到土壤表面的位置能量分布。

Senesi^[10]的光谱研究表明, 异丙甲草胺在腐殖质酸上的吸附存在氢键、电荷转移等机理, 并且主要吸附机理会随腐殖质酸所含的官能团的不同而不同。有机质的组成对农药吸附的影响有待于进一步的研究。

除草剂性质不同对土壤表面位置能量分布的影响可由表3得到间接地证实。

表3 异丙甲草胺等四种酰胺类除草剂在几种土壤上的有机质标化的平均分配系数 K_{dm}

Table 3 Mean distribution coefficients (K_{dm}) of four acetanilide herbicides adsorbed on the soils (expressed as normalized organic matter)

	异丙甲草胺 Metolachlor	乙草胺 Acetochlor	丙草胺 Pretiachlor	丁草胺 Butachlor
1	141	255	504	6 900
2	151	276	706	7 370
3	139	191	546	6 251
4	115	166	412	14 928
5	160	388	1 128	43 712
6	154	204	807	40 845
农药水中溶解度 20 °C (μmol L ⁻¹)	1 868	827	160	74

四种除草剂各自在六种土壤上的吸附等温线是非线性的, 所以分配系数随平衡浓度的变化而变化。本研究采用下式定义的有机质标化的平均分配系数 K_{dm} 和平均分配系数 K_d (等于 $K_{dm} \cdot f_{om}$) 来分析, 但这只能反映农药在土壤上吸附情况的大致变化趋势。

$$K_{dm} = \frac{1}{n} \sum_i \frac{1}{f_{om}} \frac{q_i}{C_{e,i}}$$

式中, K_{dm} 为有机质标化的平均分配系数, q_i 为平衡浓度 $C_{e,i}$ 时的吸附量, n 为实验点数, f_{om} 为土壤中有有机质含量百分比。

首先对四种酰胺类除草剂各自在六种土壤上的 K_d 分别与表 1 所列的土壤各项性质, 用 SPSS 10.0 软件进行两两相关分析, 结果表明异丙甲草胺、乙草胺和丙草胺的 K_d 与土壤有机质含量显著相关(双尾显著性水平取 0.01), 相关系数分别为 0.984、0.927 和 0.931。丁草胺的 K_d 与土壤有机质含量相关系数(0.501) 也比与其它土壤性质的相关系数大。可见土壤有机质在吸附四种农药中起着较为重要的作用。故在此基础上对表 3 中四种酰胺除草剂在每种土壤中的 K_{dm} , 进行两两相关性分析(结果未列出), 结果表明六种土壤的 K_{dm} 存在显著性相关(相关系数 0.99~1.00; 双尾显著性水平取 0.01)。为简化分析, 采用 1 号土壤的 K_{dm} 再与四种除草剂的水中溶解度倒数进行线性相关分析, 结果发现两者之间相关($R = 0.923$)。可见疏水分配在四种农药吸附过程中也起着重要的作用。Spiller^[11] 研究异丙甲草胺、甲草胺和丁草胺在三种土柱中的移动性与农药性质关系时, 也曾得出异丙甲草胺、甲草胺和丁草胺在土壤中吸附时疏水键在起作用。疏水分配对土壤吸附界面的位置能量的影响, 可用 Xing 等的双式吸附机理^[12] 解释。Xing 等^[12] 认为天然有机质(NOM) 吸附有机污染物时, 存在吸附质在 NOM 的橡胶态区域中的分配和在高度缩合的玻璃态区域中的空填充两种方式, 橡胶态中存在低能吸附位而玻璃态中存在高能吸附位。所以, 随着异丙甲草胺、乙草胺、甲草胺到丁草胺的疏水性增加, 分配作用增大, 低能吸附位置在各种不同能量的吸附位置中所占比例也会相对增加。以四种酰胺类除草剂在 1 号土壤上能量 E^* 为 4.0 kJ mol^{-1} 的近似位置能量几率为例, 它们分别为 $3.0 \times 10^{-4} (\mu \text{ mol kg}^{-1}) (\text{kJ mol}^{-1})^{-1}$ 、 $2.4 \times 10^{-4} (\mu \text{ mol kg}^{-1}) (\text{kJ mol}^{-1})^{-1}$ 、 $1.3 \times 10^{-4} (\mu \text{ mol kg}^{-1}) (\text{kJ mol}^{-1})^{-1}$ 和 $1.1 \times 10^{-3} (\mu \text{ mol kg}^{-1}) (\text{kJ mol}^{-1})^{-1}$ 。可见疏水性最强的丁草胺在 1 号土壤上的低能近似位置能量几率几乎比其它三种农药的近似位置能量几率大 3~10 倍。

另外, 四种除草剂在 5、6 号土壤上的 K_{dm} 明显偏高, 说明 5、6 号土壤中可能还存在有机质之外的其它物质, 如粘土对四种农药的吸附也有一定的贡献。酰胺类除草剂(如甲草胺、异丙甲草胺) 在粘土矿、土壤燃烧后残余成分上的吸附也有报道^[7,13]。

4 结 论

1. 位置能量分布函数提供了精确分析土壤非均匀表面吸附性能的一种方法, 可以用于分析土壤对有机农药的吸附。
2. 异丙甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺在低浓度范围内吸附时, 吸附作用首先发生在土壤表面的高能吸附位置上, 引起土壤表面高能吸附位置减少, 低能吸附位置数相对增多, 表面的均匀性增加。
3. 四种农药在六种土壤上的吸附容量主要与土壤有机质含量有关。农药性质会影响吸附剂表面位置能量分布的具体情况。
4. 异丙甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺这四种农药, 随着疏水性增加, 它们在六种土壤中吸附时, 疏水作用占优势。

参考文献

1. 刘维屏, 季谨. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素-吸附和脱附. 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. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 859~867
3. Mindegrin U, Gerstl Z. Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. J. Environ. Qual., 1983, 12: 1~11
4. Jaroniec M, Madey R 著. 加璐, 陈代云, 王广昌译. 非均匀固体上的物理吸附. 北京: 化学工业出版社, 1997. 10

5. Carter M C, Kilduff J E, Weber W J Jr. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 1 773~ 1 780
6. Yuan G, Xing B. Site energy distribution analysis of organic chemicals sorption by soil organic matter. *Soil Sci.*, 1999, 164 (7): 503~ 509
7. Kozak J, Weber J B, Sheets T J. Adsorption of prometryn and metolachlor by selected soil organic matter fractions. *Soil Sci.*, 1983, 136(2): 94~ 101
8. Chester G, Simsiman G V. Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1989, 110: 1~ 74
9. Garbarini D R, Leonard L W. Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20 (12): 1 263~ 1 269
10. Senesi N, Brunetti G. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and none amended soils. *Soil Sci.*, 1994, 157(3): 176~ 184
11. Robert L S, Alan E. Fate of chemicals in the environment: Compartmental and multimedia models for predictions. Washington D C: American Chemical Society, 1982. 244~ 247
12. Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 1~ 11
13. Pasi P, Arfaio P. Interaction of two acetanilide herbicides with clay surfaces modified with Fe(III) oxyhydroxides and hexadecyltrimethyl ammonium. *Chemosphere*, 1993, 27(5): 765~ 771

SITE-ENERGY DISTRIBUTION ANALYSIS FOR ADSORPTION OF SELECTED ACETANILIDE HERBICIDES IN SOILS

Li Ke-bin Liu Guang-shen Liu Wei-ping

(Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Summary

The site-energy distribution function offers a method to evaluate heterogeneous properties of sorbents. The sorption of selected acetanilide herbicides on six different soils is examined by using batch equilibrium methods, and sorption data were fitted with the Freundlich equation. The site-energy distributions and mean-value of partitioning coefficients normalized to organic matter for each herbicide on six soils was obtained. The results indicated that the herbicide was firstly adsorbed on the high energy sites of soil surface when adsorbed at the lower concentration. The herbicide properties can influence the site-energy distribution of soils. The number of sites or the sorption capacity on soils was related to the content of organic matter in soils, the clay also contributed to sorption to limited extent. The hydrophobic binding may be relatively important in the process of the four herbicides adsorbed by soils.

Key words Site-energy distribution, Adsorption, Chloroacetanilides herbicides