

土壤中黑碳对农药敌草隆的吸附-解吸迟滞行为研究*

余向阳^{1,2†} 应光国³ 刘贤进² Rai Kookana⁴ 张 兴¹

(1 西北农林科技大学无公害农药研究服务中心, 陕西杨凌 712100)

(2 江苏省农业科学院农药生物生态研究中心, 南京 210014)

(3 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

(4 CSIRO Land and Water, PMB 2, Glen Osmond, South Australia 50643)

摘要 采用批处理振荡法和连续稀释法分别测定了敌草隆在人工添加黑碳土壤和自然形成的不同有机质和黑碳含量的土壤中的吸附-解吸行为。吸附结果表明, 人工添加黑碳的土壤对敌草隆的吸附强度和吸附容量以及吸附等温线的非线性均随土壤黑碳添加浓度的增加而逐步增大; 自然土壤的吸附容量和吸附强度随土壤总有机质含量增加而增加, 但吸附等温线的非线性则与土壤中黑碳对有机质的相对含量有关, 黑碳比例越高, 等温线非线性越大。解吸实验结果表明, 无论是人工添加黑碳的土壤还是自然土壤, 对敌草隆的解吸迟滞作用均随土壤黑碳含量增高而愈明显。

关键词 黑碳; 土壤; 农药; 吸附/解吸; 迟滞作用

中图分类号 X592 文献标识码 A

由生物质或化石原料等不完全燃烧而产生的黑碳广泛存在于大气、土壤、水以及沉积物中^[1~3]。黑碳对环境有机污染物的强吸附作用很早就有报道^[4,5]。最近研究表明, 田间燃烧小麦或水稻秸秆产生的碳灰对除草剂敌草隆的吸附强度较土壤高 400~2 500 倍, 而且当在土壤中添加这种碳灰后, 对农药的吸附作用也大大提高^[6]。

土壤或沉积物对环境有机污染物的吸附-解吸作用对其迁移、环境生物毒性、环境寿命、植物的吸收利用等都有着重要的影响^[7], 而污染物吸附后被再次解吸的难易程度则是影响的关键因素^[8~11]。有些被土壤吸附的污染物, 有可能通过土壤动物的活动或土壤水的流动而再次被解吸进入土壤水, 形成二次污染, 只有那些不能被解吸的污染物才能被真正隔离 (sequestration) 而不能被生物利用、不能迁移^[12]。本研究通过比较测定了人工添加不同含量黑碳的土壤以及自然高有机质和黑碳含量土壤对敌草隆的吸附-解吸作用, 并重点研究了解吸迟滞现象, 目的在于探明黑碳对土壤中农药的隔离作用, 为进一步探讨利用黑碳消除农药污染可能性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 农药和试剂 敌草隆 (纯品纯度 > 99%), Sigma Aldrich 公司产品。叠氮钠 (分析纯), Fluka 公司产品。氯化钙 (分析纯), Merck 公司产品。其他有机溶剂均为 HPLC 级 (Merck 公司)。

1.1.2 黑碳 本试验所用黑碳由澳大利亚赤桉树 (*Eucalyptus* spp.) 碎木屑按下述方法制得。选取 5 mm 左右厚度的碎木屑, 松散地叠放入瓷坩锅内并加盖密封后置于马福炉内灼烧, 灼烧温度在 2 h 内快速升至 850 °C 后继续保持 1 h。灼烧好的黑碳用研钵磨碎过 300 目筛。采用 77 K 条件下 BET 氮气吸附法测定黑碳总表面积为 $566.4 \pm 0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 总微孔体积为 $0.2469 \pm 0.0039 \text{ ml g}^{-1}$, 微孔孔径 < 1 nm, 分布峰值为 0.49 nm。

1.1.3 吸附剂 供试的 4 种土壤样品的理化性质及采集地点见表 1。其中土壤 RC 采自阿德莱德大学农学院实验地, 采集的土样于 40 °C 下烘干后过 2 mm 筛备用。其他 3 种土壤为实验室保存样品, 其黑碳及有机质含量已经报道^[13]。

* 江苏省公派留学奖金和澳大利亚 Crawford Fund 资助

† 通讯作者, E-mail: yu981190@hotmail.com; Tel: 025 84390385

作者简介: 余向阳 (1972~), 男, 湖北浠水人, 副研究员, 博士研究生, 主要从事农药污染和治理技术研究

收稿日期: 2006-04-07; 收到修改稿日期: 2006-08-22

土壤 RC 中有机质含量相对较低, 本实验以此土壤添加黑碳制作人工吸附剂。黑碳在土壤 RC 中添加浓度 (W/W) 分别为 0%、0.1%、

0.2%、0.5%、0.8% 和 1.0%, 添加黑碳的土壤于旋转式振荡器上反复振荡 7 d, 使黑碳和土壤颗粒充分混合均匀。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Some physicochemical properties of the four soils

土壤编号 Soil No.	采集地点 ²⁾ Location	pH	粘土含量 Content of clay (%)	黑碳含量 Content of charcoal (%)	有机碳含量 Content of organic carbon (%)	黑碳/有机碳 Charcoal/Organic carbon (%)
RC	Roseworthy campus, SA	6.8	8.3	—	1.4	—
SS6 ¹⁾	Tallagalla, Qld	6.6	47	< 0.07	7.05	< 1
SS7 ¹⁾	Toowoomba, Qld	5.9	13	2.145	14.3	15
SS8 ¹⁾	Toowoomba, Qld	8.0	70	0.819	2.73	30

1) Skjemstad^[13], 1999; 2) SA: 南澳洲 South Australia; Qld: 昆士兰州 Queensland

1.2 吸附/解吸实验

背景溶液为含 0.1 mol L^{-1} 的 CaCl_2 的水溶液, 并添加 500 mg L^{-1} 叠氮钠以抑制微生物活动。敌草隆用甲醇配成 100 mg L^{-1} 储备液保存于 4°C 冰箱, 每次吸附实验前用背景溶液稀释成不同浓度的实验溶液, 实验溶液的最大浓度为 21 mg L^{-1} 。

吸附实验采用批处理恒温振荡法^[14, 15]。称取一定量的吸附剂置于总体积 12 ml 的玻璃离心管中 (根据预实验调整吸附剂量使敌草隆在吸附剂上的吸附量为加入量的 30% ~ 80%), 然后加入 10 ml 不同浓度的敌草隆实验溶液, 用聚四氟乙烯密封塞密封, 于室温下 (22 ± 2) $^\circ\text{C}$ 以 120 r min^{-1} 速度在旋转式振荡器上振荡 24 h (预实验表明 24 h 吸附已达平衡)。以 6000 r min^{-1} 离心 30 min, 测定上清液中敌草隆浓度, 计算吸附剂中吸附量, 每处理重复 3 次。取最高浓度的吸附实验处理进行连续稀释解吸实验, 离心后定量取出 5 ml 上清液, 并重新加入 5 ml 不含敌草隆的背景溶液后, 重复上述吸附实验操作, 解吸实验连续进行 4 次。吸附和解吸实验均在密封避光条件下进行, 同时平行设置不加吸附剂和不加敌草隆的空白对照, 不加吸附剂空白实验表明整个吸附实验过程中敌草隆损失率低于 2%, 连续解吸实验过程中敌草隆损失率低于 5%。

1.3 敌草隆分析方法

上清液中敌草隆采用高效液相色谱法 (Agilent 1100, DAD 检测器) 分析。色谱柱: SGE C18 柱 ($250 \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 流动相: 乙腈-水 (60:40), 流速 1.0 ml min^{-1} ; 检测波长: 248 nm 。外标法进行定量。

1.4 数据处理

根据吸附和解吸实验测定数据绘制吸附和解吸等温线, 并用 Freundlich 吸附模型对实验数据进行拟合, Freundlich 吸附模型的对数方程如式 (1) 所示。

$$\text{Log } C_s = \text{Log } K_f + N \text{Log } C_w \quad (1)$$

式中, C_s 为吸附平衡时吸附剂吸附的浓度 (mg kg^{-1}), C_w 为上清液中溶质浓度 (mg L^{-1}), K_f 为 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度有关的常数, N 为指示吸附等温线非线性大小的常数。一般而言, $N = 1$, 表示为线性分配等温线, $N < 1$ 时为非线性等温线, N 值越小表示等温线的非线性越大。

根据 Freundlich 模型模拟得到的吸附和解吸等温线的 N 值来计算敌草隆在不同吸附剂上的解吸迟滞指数 (H), 计算方法如式 (2) 所示^[16]。

$$H = N_f / N_{fd} \quad (2)$$

式中, N_f 和 N_{fd} 分别为吸附和解吸等温线模拟计算得到的 N 值。

2 结果与讨论

2.1 人工添加黑碳土壤对敌草隆的吸附-解吸行为的影响

敌草隆在不同黑碳添加量的土壤 RC 上的吸附-解吸等温线见图 1。用 Freundlich 模型拟合吸附/解吸实验数据, 得到的 R^2 值均大于 0.92, 表明 Freundlich 模型能很好地拟合实验结果, 所得到的吸附和解吸 Freundlich 系数以及根据 N 值计算得到的解吸迟滞指数 (H) 见表 2。

从图 1 中可直观看出, 土壤 RC 中添加黑碳后形成的新的人工吸附剂对敌草隆的吸附强度和吸附容量随黑碳添加浓度增大而逐步提高, Freundlich 方程模拟得到的 K_f 值随黑碳添加浓度增加而逐步变大也证明这一点 (见表 2)。在平衡浓度 (C_w) 为 1 mg L^{-1} 时, 添加 0%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8% 和 1.0% 黑碳的土壤对敌草隆单点平衡吸附常数 $K_D = C_s / C_w$ ^[6]

表2 人工添加黑碳土壤对敌草隆吸附/解吸 Freundlich 方程系数和解吸迟滞指数

Table 2 Freundlich constants for sorption (K_f, N_f) and desorption (K_{fd}, N_{fd}) of diuron in soil amended with charcoal and hysteresis index (H)

黑碳添加量 Content of charcoal (%)	K_f	N_f	R^2	K_{fd}	N_{fd}	R^2	H
0	4.08	0.83	0.9974	5.40	0.73	0.9975	1.14
0.1	25.3	0.37	0.9979	39.5	0.28	0.9958	1.32
0.2	72.8	0.32	0.9911	138	0.09	0.9926	3.54
0.5	224	0.22	0.9875	371	0.04	0.9990	5.14
0.8	350	0.21	0.9928	576	0.02	0.9004	9.75
1.0	500	0.16	0.9249	727	0.01	0.8194	14.92

注: K_f, N_f 为吸附等温线 Freundlich 系数; K_{fd}, N_{fd} 为解吸等温线 Freundlich 系数 Note: K_f and N_f are Freundlich coefficients of the sorption isotherm, and K_{fd} and N_{fd} of desorption isotherm

分别为 4.08、25.3、72.8、224、350 和 500 L kg^{-1} , 添加黑碳的土壤较自然土壤对敌草隆的吸附能力增强了 5~125 倍, 表明土壤中添加微量的黑碳后吸附能力大大增强。假设在添加黑碳后, 土壤胶体颗粒与黑碳颗粒对敌草隆的吸附作用没有相互干扰, 根据

Freundlich 模型的 K_f 常数计算黑碳对土壤吸附强度的贡献率, 在添加浓度为 0%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8% 和 1.0% 时, 黑碳的贡献率分别为 83.87%、94.40%、98.18%、98.83% 和 99.18%, 黑碳对农药的吸附起主要作用。

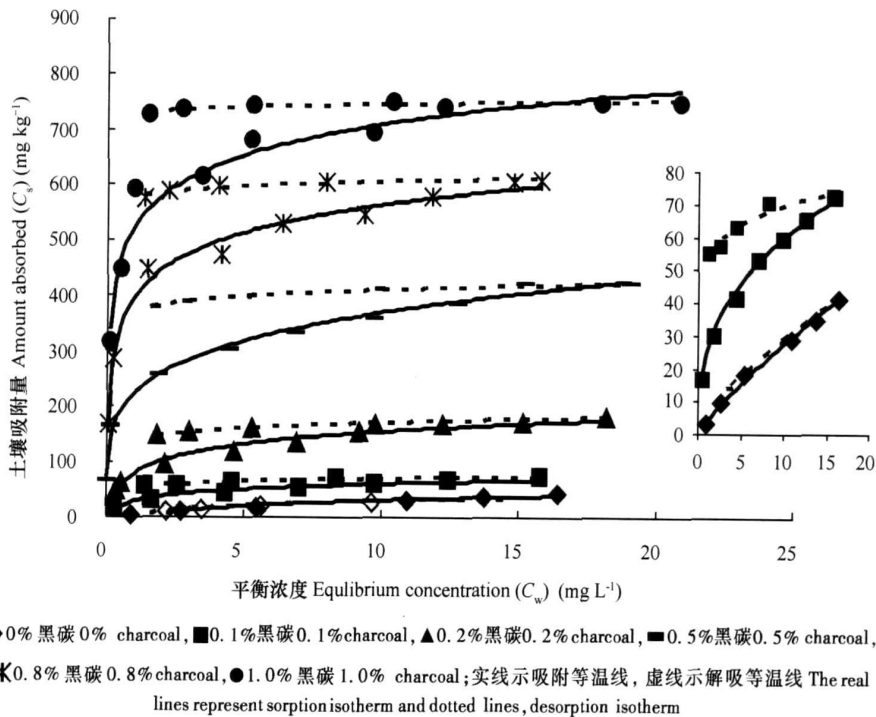


图1 人工添加黑碳土壤对敌草隆的吸附/解吸等温线

Fig. 1 Sorption and desorption isotherms of diuron in RC amended with charcoal

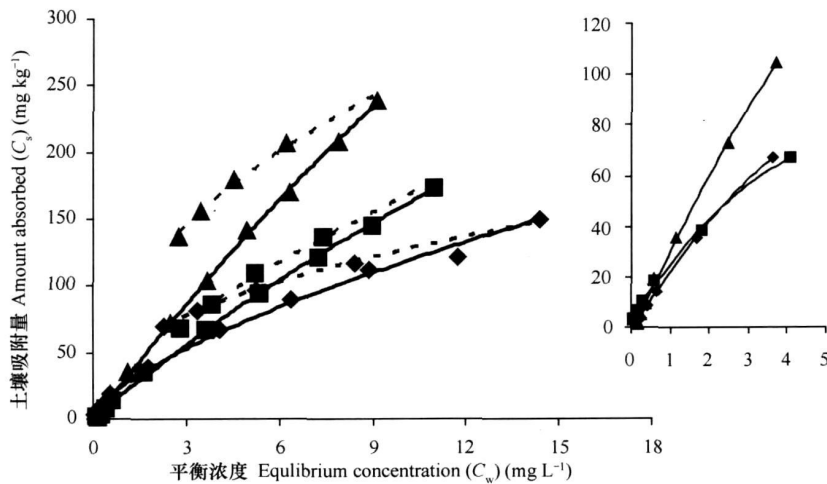
从图 1 还可看出, 土壤 RC 中添加黑碳后形成的新的人工吸附剂对敌草隆的吸附等温线的非线性也随黑碳添加浓度增大而逐步变大。敌草隆在有机质含量相对较低的自然土壤 RC 上的吸附等温线基本成线性, Freundlich 系数 N 值为 0.83, 而添加黑碳后, N 值随黑碳添加浓度的增

高而越来越低, 当黑碳添加浓度为 1.0% 时, N 值仅为 0.16, 吸附等温线接近于 Langmuir 模型^[6]。黑碳是一种在相对剧烈的条件下形成的碳化较为完全的物质, 相对于其他土壤有机质(腐殖质等)而言, 结构相对稳定、多孔、比表面积大, 对化合物的吸附容量和吸附强度相对较大^[17]。根据

Pignatello 和 Xing 等^[18, 19]提出的有机质双模型扩散理论, 黑碳对化合物的吸附行为存在着双重吸附行为及线形分配和孔洞填充, 而孔洞填充是造成吸附等温线非线性的主要原因。

从图 1 中添加黑碳后土壤 RC 对敌草隆的趋于向下弯曲的非线性吸附等温线和相对平直的解吸等温线可以看出两者之间的明显差异, 表明添加黑碳后土壤对敌草隆的解吸并不是吸附的可逆过程, 存在明显的吸附-解吸迟滞现象。敌草隆在 RC 中的解吸迟滞指数 H 为 1.14, 表明只有轻微的解吸迟滞行为, 但在添加黑碳浓度由 0.1% 增至 1.0% 后, H 值由 1.32 迅速递增至 14.92, 解吸迟滞现象逐步明显。关于土壤有机质对化合物的吸附/解吸迟滞现象较为合理的解释是由 Pignatello 等提出的“微孔调节效应”(conditioning effect)^[20, 21]。该理论首先认为微孔

吸着是造成解吸迟滞现象的直接原因, 在吸附过程中, 溶液中溶质分子可通过热力学作用导致有机质中孔洞扩张, 形成新的内在吸附表面, 化合物也可能通过主动扩散进入那些孔隙较小的微孔中, 而迫使微孔孔径变大, 而使周围微孔发生变形。在解吸过程中, 化合物分子离开其填充的微孔及其周围微孔恢复原来状态以释放吸附化合物分子之间存在着滞后现象, 造成部分被吸附分子不能被解吸, 而使得化合物被吸附和解吸是在不同的物理形态下进行, 这是造成解吸迟滞的主要原因。土壤中添加微量黑碳后, 由于黑碳是一种致密结构的多孔性物质, 新形成人工吸附剂的微孔数量和微孔体积随黑碳添加量增加而逐步增大, 溶液中农药分子更多的被黑碳的微孔所吸着, 从而造成解吸迟滞作用逐步增强。



▲ 土壤 SS7 Soil SS7, ■ 土壤 SS6 Soil SS6, ◆ 土壤 SS8 Soil SS8; 图中实线示吸附等温线, 虚线示解吸等温线

The real lines represent sorption isotherm, and dotted lines, desorption isotherm

图 2 敌草隆在 3 种天然土壤中的吸附/解吸行为

Fig 2 Sorption and desorption isotherms of diuron on three natural soils

2.2 自然土壤对敌草隆的吸附/解吸行为

敌草隆在 3 种自然土壤上的吸附和解吸等温线见图 2。从图 2 中可以看出: (1) 敌草隆在 3 种土壤上的吸附等温线均呈非线性。吸附等温线的非线性程度与土壤中有机质和黑碳的相对含量有关, 土壤 SS6 中有机碳含量为 7.05%, 但黑碳含量非常低 ($< 0.07\%$), 对敌草隆的吸附等温线基本呈线性 (N 值为 0.97); 土壤 SS7 有机质和黑碳含量均很高, 分别为 14.3% 和 2.145%, 但黑碳与有机质的相对含量较低 (占 15%), 吸附等温线的非线性较高 (N 值

为 1.17), 而土壤 SS8 的有机质含量为 2.73%, 黑碳含量为 0.819%, 黑碳占有有机质总含量的 30%, 其对敌草隆的吸附等温线的非线性最强 (N 值为 0.66)。(2) 3 种土壤的吸附 Freundlich 模型拟合得到的 K_f 值依次为 $SS7 > SS6 > SS8$, 表明土壤对敌草隆的吸附容量和吸附强度与土壤总有机质的含量密切相关。在低浓度情况下, SS6 对敌草隆的吸附能力高于 SS8 (图 2), 这可能与 SS6 中高含量的黑碳有关, 因为在较低浓度情况下, 吸附剂对化合物的吸附以高表面积的黑碳吸着为主^[22, 23]。(3) 3 种自然土壤对敌草

隆的吸附均有解吸迟滞现象,与吸附作用强弱不同的是,解吸迟滞作用与土壤黑碳含量有关,其解吸迟滞指数分别为 $SS7(2.49) > SS6(1.42) > SS8(1.61)$ 。

本实验结果表明,尽管自然土壤有很高的黑碳含量,但其对敌草隆的吸附强度和吸附容量远低于新添加黑碳的土壤,而且解吸迟滞作用也较低,造成这种现象的主要原因可能是因为天然土壤中黑碳的性质较为复杂,黑碳的表面积和微孔体积差异较大,而且由于天然土壤中黑碳存在时间很长,土壤中有有机成分可能会占据黑碳的吸附位点而降低了黑碳对污染物的吸附作用。根据 Yang 和 Sheng^[24] 的研究结果,土壤添加碳灰老化 1 年左右,黑碳的吸附性能会降低 50% ~ 60%。但本实验结果证明土壤对农药等环境有机污染物的解吸迟滞作用主要与土壤中黑碳含量有关,农药在黑碳含量越高的土壤中吸附后越难被解吸,黑碳对土壤中农药的隔离作用明显。

3 结 论

1) 土壤添加黑碳后新形成的人工吸附剂对农药的吸附容量和吸附强度随黑碳添加浓度增加而逐步增强,吸附等温线的非线性也逐步明显。

2) 自然土壤对农药的吸附容量与总有机质含量有关,而吸附等温线的非线性与土壤中黑碳和有机质的相对含量有关,黑碳占总有机质含量越高,吸附等温线的非线性越明显。

3) 无论是新添加黑碳的土壤还是天然土壤,吸附农药的解吸迟滞作用与土壤中黑碳含量密切相关,黑碳含量越高,解吸迟滞现象越明显。

参 考 文 献

- [1] Goldberg E D. Black Carbon in the Environment. New York: John Wiley and Sons, 1985
- [2] Schmidt M W I. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implication, and challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3): 777~ 793
- [3] 何跃, 张甘霖. 城市土壤有机碳和黑碳的含量特征与来源分析. *土壤学报*, 2006, 43(2): 177~ 182. He Y, Zhang G L. Concentration and sources of organic carbon and black carbon of urban soils in Nanjing (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2): 177~ 182
- [4] Hilton H W, Yuen Q H. Adsorption of several pre-emergence herbicides by Hawaiian sugar cane soils. *J. Agric. Food Chem.*, 1963, 11(3): 230~ 234
- [5] Yamane V K, Green R E. Adsorption of ametryn and atrazine on an oxisol, montmorillonite and charcoal in relation to pH and solubility effects. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, 36: 58~ 64
- [6] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue bums. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(16): 3 635~ 3 639
- [7] 平立凤, 骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展. *土壤*, 2005, 37(4): 362~ 369. Ping L F, Luo Y M. Effects of organic matter on environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (In Chinese). *Soils*, 2005, 37(4): 362~ 369
- [8] Alexander M. How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29(11): 2 713~ 2 717
- [9] Nam K, Alexander M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(1): 71~ 74
- [10] Huang W L, Yu H, Weber T W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. I. A comparative analysis of experimental protocols. *J. Contam. Hydro.*, 1998, 31(1): 129~ 148
- [11] Kan A T, Fu G, Hunter M, *et al.* Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(7): 892~ 902
- [12] Tang J, Carroquino M J, Robertson B K. Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(22): 3 586~ 3 690
- [13] Skjønstad J O, Taylor J A, Smernik R J. Estimation of Charcoal (Char) in soils. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.*, 1999, 30(15): 2 283~ 2 298
- [14] Heather M L, Alok B. Atrazine sorption on surface soils: Time dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Research*, 2003, 37(7): 1 644~ 1 654
- [15] 陈华林, 张建英, 陈英旭, 等. 五氯酚在沉积物中的吸附解吸迟滞行为. *环境科学学报*, 2004, 24(1): 27~ 32. Chen H L, Zhang J Y, Chen Y X, *et al.* Hysteresis in the sorption and desorption of pentachlorophenol by sediments (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(1): 27~ 32
- [16] Sanchez Camazano M, Sanchez Martin M J, Rodriguez Cruz M S. Sodium dodecyl sulphate enhanced desorption of atrazine: Effect of surfactant concentration and of organic matter content of soils. *Chemosphere*, 2000, 41(8): 1 301~ 1 305
- [17] Aller King R M, Grathwohl P, Ball W P. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments and rocks. *Advances in Water Resources*, 2002, 25(3): 985~ 1 016
- [18] Xing B S, Pignatello J J. Dual mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(3): 792~ 799
- [19] Pignatello J J, Xing B S. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(1): 1~ 10
- [20] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y F, *et al.* Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(2): 409~ 417
- [21] Lu Y F, Pignatello J J. Demonstration of the "conditioning effect" in

- soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (21): 4 553~ 4 561
- [22] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(3): 338~ 343
- [23] Gustafssonö, Haghseta F, Chan C, *et al.* Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implication for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(1): 203~ 209
- [24] Yang Y N, Sheng G Y. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. *J. Agri. Food Chem.*, 2003, 51(17): 5 047~ 5 051

HYSTERESIS EFFECT OF CHARCOAL ON SORPTION AND DESORPTION OF DIURON BY SOILS

Yu Xiangyang^{1,2†} Ying Guangguo³ Liu Xianjin² Rai Kookana⁴ Zhang Xing¹

(1 R& D Center of Biorational Pesticide, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2 Pesticide Biological and Ecological Research Laboratory, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

(3 State Key Laboratory of Organic Chemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(4 CSIRO Land and Water, PMB 2, Glen Osmond, South Australia 50643, Australia)

Abstract Charcoal derived from incomplete combustion of vegetation is ubiquitous and potentially effective for sequestration of environmental contaminants. To demonstrate effects of this type of charcoal on sorption and desorption of pesticides in soil, synthetic charcoal from burning of red gum chips was mixed into soils at different rates, sorption and desorption behavior of diuron in the charcoal amended soils were determined by means of batch equilibrium and consecutive dilution techniques, respectively. For comparison, sorption and desorption of diuron in three natural soils with known contents of organic carbon and charcoal were also measured. The sorption and desorption isotherms were fitted linearly with the Freundlich equation, and the ratio of sorption Freundlich exponent coefficient (N) and that of desorption (N_d) was used to indicate degree of sorption/desorption hysteresis. Results of the sorption determination show the sorption capacity of the soil newly amended with charcoal increased with the rate of charcoal amended. The Freundlich sorption coefficient K increased from 4.08 to 500, while the other Freundlich coefficient (N) that shows the non-linearity of sorption isotherm decreased from 0.83 to 0.16, when the content of charcoal in soil increased from 0% to 1.0%. The diuron sorption capacity of natural soils was related to the content of organic carbon, while the isotherm non-linearity was closely related with the relative content of organic carbon and charcoal. The higher the proportion of charcoal in total organic carbon, the higher the isotherm non-linearity. Results of the desorption experiment in soils newly amended with charcoal show that the desorption hysteresis index H increased rapidly in value from 1.14 to 14.92 when the content of charcoal increased from 0% to 1.0% in the soil, and H values of natural soils SS7, SS8 and SS6 were 2.49, 1.61 and 1.42, respectively, when the content of charcoal was 2.145%, 0.819%, and < 0.07%, respectively. The results indicated that the hysteresis effect of charcoal on desorption of diuron seemed to be closely correlated with the content of charcoal in the soils.

Key words Charcoal; Soil; Diuron; Sorption/desorption; Hysteresis