

不同外源溶解性有机质对黑土与红壤中烟嘧磺隆吸附行为的影响机制^①

祝鹏^{1,2}, 孙昭玥^{2*}, 施维林¹

(1 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215000; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 211135)

摘要: 本研究探讨了烟嘧磺隆(Nicosulfuron, NIF)在黑土和红壤中的吸附行为, 以及粪肥和秸秆来源的溶解性有机质(DOM)对其吸附的影响。结果表明: 黑土因高有机质含量对 NIF 的吸附能力显著强于红壤。外源 DOM 的添加显著抑制了两种土壤对 NIF 的吸附, 且粪肥 DOM 的抑制效果强于秸秆 DOM。NIF 吸附动力学符合 Elovich 模型, DOM 通过竞争吸附、位点屏蔽及复合物形成降低初始吸附速率。等温吸附模型显示, NIF 在黑土中的吸附以化学吸附为主, 在红壤中则以疏水作用为主。FT-IR 分析显示, DOM 通过氢键和配位作用增强 NIF 与土壤-DOM 复合体的结合。研究揭示了 DOM 对 NIF 环境行为的调控作用, 为评估外源 DOM 输入农田土壤对除草剂环境行为的影响提供了理论依据。

关键词: 磺酰胺类除草剂; 烟嘧磺隆; 溶解性有机质; 土壤吸附; 竞争吸附

中图分类号: X592 文献标志码: A

Mechanisms of Different Exogenous Dissolved Organic Matter Affecting Nicosulfuron Adsorption in Black Soil and Red Soil

ZHU Peng^{1,2}, SUN Zhaoyue^{2*}, SHI Weilin¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215000, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China)

Abstract: This study investigated the adsorption behavior of Nicosulfuron (NIF) in black soil and red soil, as well as the impact of dissolved organic matter (DOM) derived from manure and straw on NIF adsorption. Results showed that black soil, with its higher organic matter content, had significantly stronger adsorption capacity for NIF than red soil. The addition of exogenous DOM significantly inhibited NIF adsorption in both soils, with manure-derived DOM having a more pronounced inhibitory effect than straw-derived DOM. The adsorption kinetics followed the Elovich model, where DOM reduced the initial adsorption rate through competitive adsorption, site shielding, and complex formation. Isotherm models indicated that NIF adsorption in black soil was mainly driven by chemical adsorption, while in red soil, it was dominated by hydrophobic interactions. FT-IR analysis revealed that DOM enhanced the binding of NIF to soil-DOM complexes through hydrogen bonding and coordination. This study elucidates the regulatory role of DOM on environmental behavior of NIF and provides a theoretical basis for assessing the impact of exogenous DOM input on herbicide behavior in agricultural soils.

Key words: Sulfonylurea; Nicosulfuron; Dissolved organic matter; Soil adsorption; Competitive adsorption

除草剂在农业生产中应用广泛, 但超量使用、施药技术落后、不规范施用等问题导致其对生态环境的污染日益严重^[1]。其中, 烟嘧磺隆(Nicosulfuron, NIF, 分子式 C₁₅H₁₈N₆O₆S)由于其高效、强选择性、在玉米体内可迅速代谢为无活性物质且在杂草中降解缓慢

等优势, 被广泛应用于玉米田苗后杂草防除^[2]。然而研究表明, 长期和过量施用 NIF, 会使其在土壤中累积, 抑制后茬作物的生长发育; 当土壤中 NIF 残留量达 30 g /hm²时, 高粱出苗率显著降低, 叶绿素含量与光合速率下降, 产量减少 14%~20%; 当残留量

①基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA28010501)和国家自然科学基金项目(42207028)资助。

* 通信作者(sunzhaoyue@issas.ac.cn)

作者简介: 祝鹏(1999—), 男, 重庆人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染治理。E-mail: pengzhu877757500@163.com

超过 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,甘薯即表现出植株矮化、叶片黄化及根系发育受阻等药害症状^[3]。因此,深入探究 NIF 在土壤中的吸附行为及其与土壤组分的相互作用机制,对评估其环境风险具有重要意义。

农用粪肥的施用和秸秆还田可以通过直接释放和缓慢腐解的方式增加土壤中可溶性有机质(Dissolved organic matter, DOM)的含量^[4-7]。DOM 是由小分子有机物团簇通过疏水相互作用和氢键形成的超分子缔合物,具有多样的化学结构和功能基团,能够通过竞争吸附等方式,显著影响除草剂在土壤中的迁移与吸附行为。有研究显示,DOM 可以通过与土壤结合,增加除草剂阿特拉津在土壤中的吸附能力,这是因为 DOM 在有机质贫乏的土壤上的覆盖作用可以改变污染物的环境行为,从而增强或抑制污染物在环境中的迁移能力^[8]。不同来源 DOM 与苯氧基除草剂(MCPA)相互作用的研究表明,含有丰富黄腐酸和极性基团的 DOM 与 MCPA 相互作用明显,而以疏水性、中性和高芳香性腐殖酸为主的 DOM 与 MCPA 的相互作用较弱,不同来源的 DOM 因结构差异在对除草剂 MCPA 的影响上存在显著不同^[9]。然而,尽管 NIF 在我国农业生产中已得到广泛应用,但目前关于 DOM 影响下 NIF 在土壤中的吸附行为的

研究仍相对匮乏,且对不同来源 DOM 及理化性质差异显著的土壤,其对 NIF 的吸附及影响机制尚缺乏深入理解。为此,解析 DOM 来源异质性对 NIF 在土壤中吸附的调控机制,揭示其在不同外源 DOM 添加条件下的吸附特性尤为重要。

基于以上,本研究提取农业生产中常用的玉米秸秆和腐熟鸡粪中的 DOM,选取机械组成及有机质含量差异明显的南方红壤与东北黑土进行试验,以明确不同外源 DOM 对不同土壤中 NIF 吸附行为的影响机制,为 NIF 在农田土壤中的迁移行为预测提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试烟嘧磺隆(NIF),纯度 >99.9%,乙腈和甲醇均为色谱纯,其余试剂均为分析纯。供试有机物料选用玉米秸秆和农用鸡粪有机肥。玉米秸秆与粪肥经过风干后粉碎过 100 目筛,分别保存在干净的塑料袋中备用。

供试表层(0~20 cm)土壤样品分别采自中国两个典型区域,为东北海伦黑土和江西鹰潭红壤。土壤样品经风干、均质化处理后,过 100 目筛备用。供试土壤基本理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physicochemical properties of tested soil

供试土壤	SOM (g/kg)	CEC (cmol/kg)	pH	土壤矿物组成 (g/kg)										土壤 质地
				蒙脱石	蛭石	水云母	闪石	高岭石	绿泥石	石英	针铁矿	长石	三水铝石	
海伦黑土	124.6	8.3	5.32	0	20	30	20	50	70	300	0	510	0	黏壤土
鹰潭红壤	27.2	5.5	5.89	0	20	20	0	60	60	800	10	10	20	砂质黏土

注:土壤有机质含量(SOM)采用重铬酸钾比色法测定^[10];阳离子交换量(CEC)采用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定^[11];土壤 pH 采用电位法测定^[12];土壤机械组成通过激光粒度分析仪(LS13320, Beckman Coulter, 美国)进行分析,并根据土壤质地三角图进行分类^[13]。

1.2 外源 DOM 制备

参考文献[14]中 DOM 的提取方法,将玉米秸秆和鸡粪有机肥分别与超纯水按质量体积比 1:10 进行 DOM 提取。具体方法为:在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、250 r/min 的黑暗条件下振荡 24 h,悬浮液在 4 500 r/min 离心 15 min,上清液通过 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤,滤液即为 DOM 溶液。采用总有机碳分析仪(vario TOC select, Elementar, 德国)测定滤液中有机碳浓度,从而定量 DOM。所有 DOM 现提现用。

1.3 土壤中 NIF 吸附试验

1.3.1 吸附动力学试验 试验确定固液质量体积比为 1:5,以确保平衡时 NIF 的吸附率为 20%~80%。设置两种 DOM 的浓度梯度为 0、100、200、400 mg/L,

KCl 浓度为 10 mmol/L (用于维持吸附体系中离子强度恒定),NIF 浓度为 5 mg/L。试验时,称取 1 g 供试黑土或红壤置于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 对应种类及浓度的 DOM 体系溶液,通过 0.1 mmol/L HCl 调节体系 pH 为 5。所有样品在 250 r/min、25 $^{\circ}\text{C}$ 的黑暗条件下于恒温振荡箱中分别振荡 0、5、30、120、480、1 440、2 880 min,每个时间点设置 3 个平行样。之后,样品在 14 500 r/min 下离心 5 min,取 0.6 mL 上清液加入 0.2 mL 甲醇,混合均匀后,过 0.22 μm 尼龙膜,测定溶液中残留的 NIF。

采用伪一级动力学模型^[15](公式(1))、伪二级动力学模型^[15](公式(2))、Elovich 模型^[16](公式(3))以及颗粒内扩散模型^[15](公式(4))拟合 NIF 在土壤中的吸附

动力学过程,以探究 NIF 在两种土壤中的吸附类型。各模型表达式如下:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \ln q_e + k_f t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_s q_e^2} \quad (2)$$

$$q_t = a + b \ln t \quad (3)$$

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡时和时间 t 时 NIF 的吸附量 (mg/kg); k_f (h^{-1}) 和 k_s ($\text{kg}/(\text{mg}\cdot\text{h})$) 分别为伪一级动力学和伪二级动力学模型的速率常数; a ($\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{h})$) 为初始吸附速率; b (kg/mg) 为吸附速率参数; k_p ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$) 为颗粒内扩散阶段的速率常数; C 为颗粒外部传质阻力。

1.3.2 等温吸附试验 设置 NIF 的浓度为 0.5、1、2、5、10、20 mg/L, DOM 浓度为 100 mg/L, KCl 浓度为 10 mmol/L。试验时,称取 1 g 供试黑土或红壤置于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 对应种类的 DOM 体系溶液,通过 0.1 mmol/L HCl 调节体系 pH 为 5。所有样品在 250 r/min、25 °C 的黑暗条件下于振荡箱中振荡 48 h (动力学试验表明,48 h 足以达到 NIF 吸附平衡)。每个 NIF 浓度设置 3 个平行样。之后,所有样品在 14 500 r/min 下离心 5 min,取 0.6 mL 上清液加入 0.2 mL 甲醇,混合均匀后,过 0.22 μm 尼龙膜,测定溶液中残留的 NIF。

为明确 NIF 在土壤中的吸附机制,通过 Henry 模型^[17](公式(5))、Langmuir 模型^[17](公式(6))和 Freundlich 模型^[18](公式(7))对 NIF 在土壤中的等温吸附过程进行拟合。各模型表达式如下:

$$q_e = K_H c_e \quad (5)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{(k_L - q_m)} + \frac{c_e}{q_m} \quad (6)$$

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_e (mg/kg) 为土壤中 NIF 的平衡吸附量; c_e (mg/L) 为液相中 NIF 的平衡浓度; k_H (L/mg) 为 Henry 模型吸附系数(土壤与水的分配系数); k_L (L/mg) 为 Langmuir 模型常数,反映吸附强度和亲和力; q_m (mg/kg) 为 NIF 的理论最大吸附容量; k_F ($(\text{mg}/\text{g})/(\text{mg}/\text{L})^n$) 为 Freundlich 模型结合能常数,反映土壤对 NIF 的吸附能力; n 为吸附等温线的非线性程度参数。

通过公式(8)计算吉布斯自由能(ΔG)这一热力学参数^[19]:

$$\Delta G = -RT \ln k_H \quad (8)$$

式中: R 为通用气体常数 ($8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$); T 为绝对温度 (K), 试验中 $T=298.15 \text{ K}$; k_H 为 Henry 系数 (L/mg)。

1.4 测定项目与方法

1.4.1 三维荧光光谱(3D-EEM)表征 DOM 为表征两种 DOM 的组分差异,使用荧光分光光度计 (F-7000, 日立, 日本) 进行荧光强度测定,激发波长 (Ex) 设置为 200~450 nm (间隔 5 nm), 发射波长 (Em) 设置为 250~600 nm (间隔 1 nm)。测量时,以纯水空白对照为背景值,并从总荧光信号中扣除。为校正内滤效应,使用紫外-可见分光光度计 (UV-2700, 岛津, 日本) 在相应的激发和发射波长下测定吸光度值进行校正。

1.4.2 傅里叶红外光谱(FT-IR)表征 DOM 设置两种 DOM 浓度为 100 mg/L, NIF 浓度为 60 mg/L。试验时,称取 1 g 供试黑土或红壤置于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 对应种类的 DOM 溶液,在 25 °C、250 r/min 的黑暗条件下振荡吸附 48 h,随后以 5 000 r/min 离心 5 min,收集固体样品进行冷冻干燥处理。使用红外光谱仪 (Nicolet iS50 FT-IR, 赛默飞, 美国) 表征 DOM 官能团变化。

1.4.3 NIF 检测 NIF 的浓度采用高效液相色谱仪 (LC-2030, 岛津, 日本) 进行分析。分离使用 C18 色谱柱 (5 μm InertSustain C18 4.6 mm \times 150 mm), 流动相为甲醇与体积分数为 0.2% 乙酸的混合溶液 (体积比 60 : 40), 进样体积为 20 μL , 流速为 1 mL/min, 柱温为 35 °C, 在 240 nm 波长下通过紫外检测器进行检测^[20]。

1.5 数据处理与统计分析

本研究所有吸附动力学及等温吸附试验均设置 3 次独立重复,采用 Origin 2021 pro 软件进行全部数据的计算、整理、统计分析与图片绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同外源 DOM 组分差异

3D-EEM 分析显示,粪肥 DOM 的荧光信号主要集中于两个特征区域: ①在 Ex=225~280 nm 与 Em=385~455 nm 范围内出现高强度荧光峰,其强度最大值位于 Ex=325 nm/Em=425 nm 附近,此特征与类富里酸和类腐殖质物质的典型荧光光谱高度吻合; ②在 Ex=275~300 nm/Em=350~400 nm 区域存在次强峰,提示可能含有类胡敏酸组分^[21](图 1A)。相比之下,秸秆 DOM 的荧光信号分布特征明显不同,其主峰集中出现在 Ex=225 nm/Em=315 nm 及 Ex=275 nm/Em=315 nm 区域,该位置对应芳香族蛋白质和色氨酸类

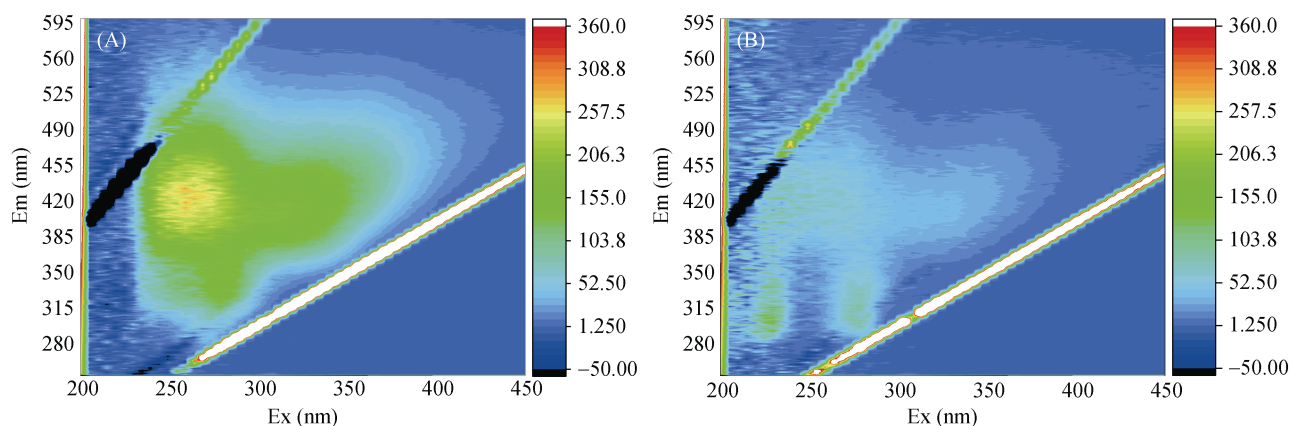


图 1 粪肥 DOM(A)和秸秆 DOM(B)的 3D-EEM 谱图
Fig. 1 3D-EEM spectra of DOM from manure (A) and straw (B)

物质的特征荧光响应，而在类腐殖质特征区域 ($Ex > 300$ nm)仅检测到微弱信号(图 1B)。

2.2 不同外源 DOM 对两种土壤中 NIF 吸附动力学的影响

动力学试验结果显示，两种土壤对 NIF 的吸附特征呈现显著差异(表 2)。在不添加外源 DOM 时，黑土平衡吸附量约为红壤的 2 倍，表明黑土对 NIF 的固持能力更强。这可能是因为黑土的腐殖质含量高于红壤，能为 NIF 提供更多的吸附位点，从而促进 NIF 的吸附^[22]。

而添加外源 DOM 后，两种土壤对 NIF 的吸附行为显著改变，且粪肥 DOM 与秸秆 DOM 的作用呈现差异化特征。如图 2 所示，黑土与红壤对 NIF 的吸附量随着两种 DOM 浓度的增加明显下降，当粪肥 DOM 和秸秆 DOM 浓度分别从 100 mg/L 上升至 400 mg/L 时，NIF 在黑土中的平衡吸附量 q_e 分别从 16.07、16.68 mg/kg 降低至 12.92、15.20 mg/kg，在红壤中则从 7.22、8.65 mg/kg 下降至 3.93、7.22 mg/kg。这是因为 DOM 分子中含有丰富的羧基、酚羟基等活性官能团，可以通过竞争占据土壤有机-矿物界面的吸附位点，显著削弱土壤对 NIF 的固持^[23]。在相同 DOM 浓度下，粪肥 DOM 在两种土壤中抑制 NIF 吸附的效果均显著高于秸秆 DOM，这可能是由于粪肥 DOM 中，小分子有机酸及疏水性组分含量更高，更易通过配位反应、疏水缔合以及物理包埋等形式阻隔 NIF 在土壤矿物表面的吸附。

为了进一步明确 NIF 在两种土壤中的吸附类型，通过伪一级动力学模型(图 2A、2B)、伪二级动力学模型(图 2C、2D)以及 Elovich 模型(图 2E、2F)对吸附过程进行拟合。由表 2 数据可知，在不添加外源 DOM 的情况下，NIF 的吸附过程在 Elovich 模型中的拟合

程度优于伪一级动力学模型和伪二级动力学模型，表明两种土壤对 NIF 的吸附行为均为非均质表面吸附^[24]。而添加粪肥 DOM 和秸秆 DOM 后，Elovich 模型中黑土和红壤对 NIF 的初始吸附速率(a 值)均显著下降，表明 DOM 抑制了土壤对 NIF 的吸附。粪肥 DOM 对 a 值的降低作用强于秸秆 DOM，说明粪肥 DOM 中的小分子有机酸和疏水性组分更容易与土壤矿物表面结合^[25]。在添加相同种类与浓度的外源 DOM 条件下，黑土吸附 NIF 的 a 值均显著大于红壤，这是由于黑土的腐殖质含量更高，能为 NIF 提供更多的吸附位点，从而促进 NIF 的快速吸附^[22]。此外，Elovich 模型拟合结果显示，两种土壤吸附 NIF 的 b 值均随 DOM 浓度增加呈现明显的波动特征，表明 DOM 对土壤吸附 NIF 动力学过程的影响机制较为复杂。

颗粒内扩散模型分析结果(图 2G、2H)显示，添加 DOM 后，颗粒内扩散模型的拟合曲线为三线性图，表明吸附过程分为 3 个步骤。第一阶段发生在 1 h 内，NIF 通过液膜扩散在土壤外表面快速发生边界层扩散；第二阶段为孔隙扩散或颗粒内扩散，该阶段的拟合线未通过原点，表明颗粒内扩散并非唯一的限速步骤，吸附过程还受其他过程(如液膜扩散)控制；第三阶段为最后阶段，土壤中 NIF 的吸附逐渐达到平衡，说明外部传质和颗粒内扩散在黑土和红壤 NIF 的吸附过程中均起到重要作用^[15]。

2.3 不同外源 DOM 对两种土壤中 NIF 等温吸附的影响

等温吸附试验结果显示，无论是否存在外源 DOM，黑土对 NIF 的等温吸附过程在 Langmuir 和 Freundlich 模型中的拟合程度优于 Henry 模型(图 3A、表 3)，表明黑土吸附 NIF 的过程掺杂化学吸附或特

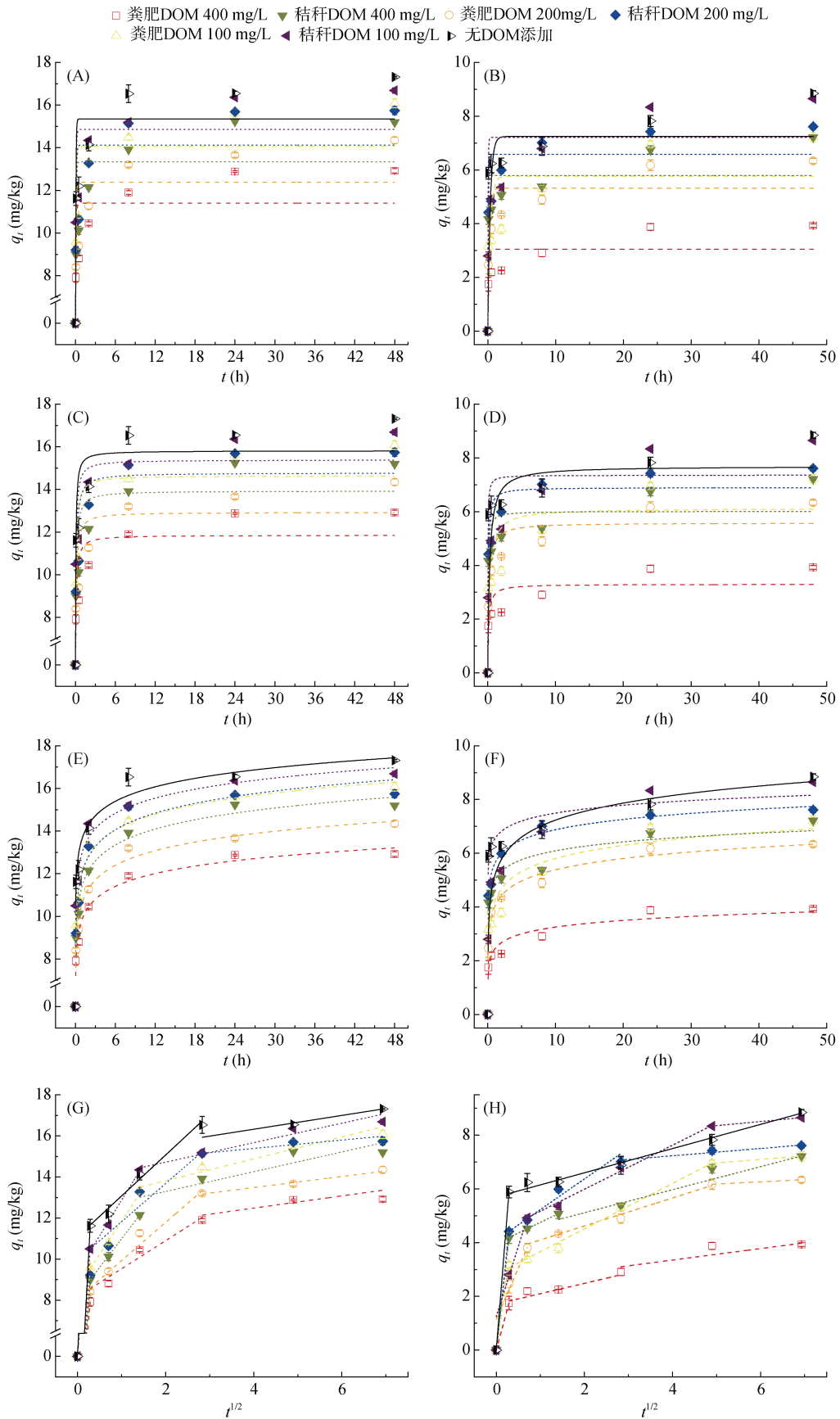


图 2 不同外源 DOM 添加下黑土(A、C、E、G)与红壤(B、D、F、H)对 NIF 的吸附动力学模型与颗粒内扩散模型
Fig. 2 Adsorption kinetic models and intraparticle diffusion models of NIF in black soil (A, C, E, G) and red soil (B, D, F, H) with different exogenous DOMs

表 2 不同拟合模型对两种外源 DOM 添加下两种土壤吸附 NIF 的动力学拟合结果
Table 2 Fitting results of different kinetic models for adsorption of NIF in two soil types with addition of two exogenous DOMs

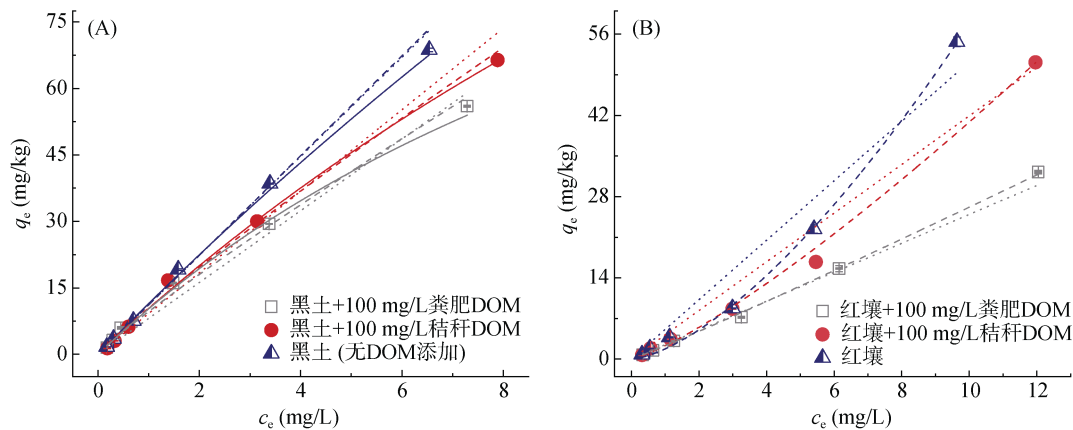
供试土壤	DOM 种类	DOM 浓度 (mg/L)	实测平衡 NIF 吸附量 (mg/kg)	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			Elovich 模型			
				q_e (mg/kg)	k_f (h^{-1})	R^2	q_e (mg/kg)	k_s (kg/(mg·h))	R^2	a (mg/(kg·h))	b (kg/mg)	R^2	
黑土	粪肥 DOM	400	12.92±0.11	11.40±0.70	14.09±5.61	0.899	11.85±0.61	1.52±0.73	0.938	9.85±0.14	0.87±0.06	0.996	
		200	14.35±0.16	12.39±0.81	13.42±5.59	0.889	12.93±0.70	1.26±0.61	0.933	10.61±0.16	0.99±0.07	0.996	
		100	16.07±0.20	14.07±0.85	13.55±5.23	0.903	14.65±0.72	1.16±0.52	0.944	12.11±0.16	1.08±0.07	0.997	
	秸秆 DOM	400	15.20±0.09	13.34±0.88	13.27±5.55	0.888	13.93±0.76	1.15±0.56	0.933	11.41±0.18	1.08±0.07	0.996	
		200	15.74±0.19	14.12±0.87	12.39±4.83	0.901	14.77±0.71	0.99±0.41	0.948	12.03±0.26	1.13±0.11	0.992	
		100	16.68±0.13	14.86±0.80	14.60±5.14	0.921	15.38±0.68	1.30±0.55	0.954	12.98±0.19	1.03±0.08	0.996	
	无	0	17.31±0.04	15.35±0.85	16.94±6.44	0.916	15.81±0.76	1.62±0.83	0.943	13.64±0.26	0.98±0.10	0.993	
	红壤	粪肥 DOM	400	3.93±0.07	3.05±0.34	9.34±6.64	0.746	3.30±0.33	2.24±1.76	0.821	2.42±0.13	0.36±0.05	0.964
			200	6.34±0.10	5.32±0.46	4.11±2.21	0.849	5.58±0.38	1.07±0.56	0.915	4.00±0.10	0.60±0.04	0.992
100			7.22±0.17	5.76±0.79	2.68±2.01	0.671	6.12±0.74	0.61±0.53	0.777	4.19±0.28	0.70±0.11	0.949	
秸秆 DOM		400	7.22±0.04	5.79±0.46	15.21±7.91	0.844	6.01±0.44	3.33±2.37	0.879	4.99±0.18	0.48±0.07	0.977	
		200	7.61±0.10	6.58±0.46	13.10±5.85	0.875	6.90±0.40	2.16±1.11	0.924	5.60±0.11	0.55±0.04	0.994	
		100	8.65±0.05	7.24±0.67	2.86±1.45	0.846	7.70±0.57	0.49±0.26	0.913	5.13±0.15	0.91±0.06	0.991	
无		0	8.84±0.11	7.21±0.45	20.34±9.64	0.897	7.36±0.45	5.27±4.17	0.911	6.52±0.23	0.42±0.09	0.975	

异性位点作用(如氢键、静电作用)^[26]。在 Langmuir 模型中(表 3),黑土在添加粪肥 DOM 和秸秆 DOM 后对 NIF 的最大吸附容量(q_m)从 588.571 mg/kg 下降至 167.321 mg/kg 和 306.446 mg/kg, k_L 值从 0.019 L/mg 上升至 0.065 L/mg 和 0.035 L/mg。 q_m 的下降表明 DOM 通过覆盖部分土壤矿物表面或通过竞争吸附的方式降低了土壤对 NIF 的吸附容量^[24], 而 k_L 值的上升表明 DOM 可能与 NIF 形成复合物, 增强了 NIF 与剩余吸附位点之间的结合强度^[26]。在 Freundlich 模型中, 添加粪肥 DOM 和秸秆 DOM 后, 模型的 n 值提升, 表明吸附过程变得更加线性, 吸附位点的能量分布更加均匀, 这可能是由于 DOM 的加入掩盖了土壤表面的非均质性, 使吸附位点的能量分布

趋于一致^[27]; k_f 值的下降, 表明 DOM 可能占据了土壤矿物的部分吸附位点, 减少了土壤对 NIF 的吸附。

红壤对 NIF 的等温吸附过程在 Freundlich 模型中的拟合程度优于 Henry 模型, 但在 Langmuir 模型中试验数据不收敛(图 3B、表 3), 表明 NIF 在红壤中的吸附作用以特异性相互作用(如疏水作用)为主。添加粪肥 DOM 和秸秆 DOM 后, 在 Freundlich 模型中 n 值显著提升, 在 Henry 模型中 k_H 值大幅下降, 表明疏水性 DOM 组分(如长链烷烃)会与 NIF 竞争吸附位点, 从而降低 NIF 在红壤中的吸附。

此外, 无论是否存在外源 DOM, ΔG 值均在 $-2.264 \sim -5.982$ kJ/mol(表 3), 表明 NIF 在两种土壤中的吸附反应均是自发反应。



(实线: Langmuir 模型曲线; 点划线: Freundlich 模型曲线; 点线: Henry 模型曲线)

图 3 100 mg/L DOM 对黑土和红壤等温吸附 NIF 的影响

Fig. 3 Effects of 100 mg/L DOM on adsorption isotherm characteristics of NIF in black soil and red soil

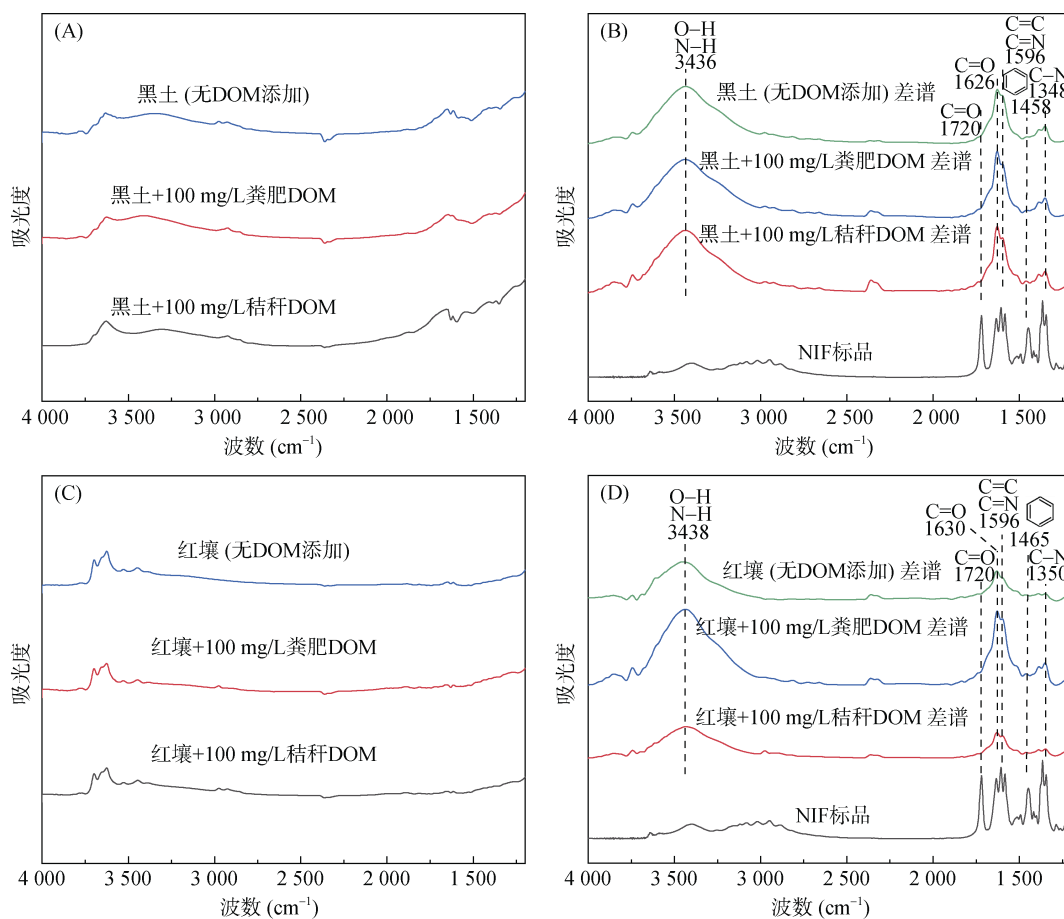
表 3 不同拟合模型对两种外源 DOM 添加下两种土壤等温吸附 NIF 的拟合结果

供试土壤	DOM 种类	DOM 浓度 (mg/L)	Henry 模型		Langmuir 模型			Freundlich 模型			ΔG (kJ/mol)
			k_H (L/mg)	R^2	k_L (L/mg)	q_m (mg/kg)	R^2	k_F (mg/kg)/(mg/L) ⁿ	n	R^2	
黑土	粪肥 DOM	100	9.279±0.566	0.978	0.065±0.009	167.321±21.553	0.997	9.643±0.164	1.107±0.015	0.997	-5.518±0.151
	秸秆 DOM	100	9.203±0.355	0.991	0.035±0.014	306.446±103.861	0.996	10.449±0.709	1.099±0.055	0.993	-5.499±0.096
	无	0	11.171±0.205	0.992	0.019±0.015	588.571±42.829	0.995	11.149±0.246	0.996±0.017	0.993	-5.982±0.046
红壤	粪肥 DOM	100	2.495±0.098	0.991	不收敛			2.305±0.067	0.947±0.012	0.998	-2.264±0.098
	秸秆 DOM	100	4.194±0.145	0.993	不收敛			2.311±0.262	0.802±0.031	0.999	-3.552±0.086
	无	0	5.123±0.398	0.965	不收敛			1.772±0.251	0.661±0.029	0.997	-4.042±0.193

2.4 不同外源 DOM 对两种土壤中 NIF 吸附位点的影响

FT-IR 结果显示(图 4B、4D),与未添加 DOM 的对照组相比,粪肥 DOM 处理组和秸秆 DOM 处理组的 NIF 红外特征峰位置未发生显著位移,表明外源 DOM 的添加并未显著改变 NIF 与土壤活性位点的结合模式。在添加外源 DOM 后,黑土吸附 NIF 体系(图 4B)和红壤吸附 NIF 体系(图 4D)表现出共性变化:在 3 436~3 438 cm^{-1} 处 O-H/N-H 混合伸缩振动峰显著

增强且变宽,表明 NIF 与土壤有机质及 DOM 间形成了更强的氢键相互作用;而 1 720 cm^{-1} (脲基 C=O)和 1 160 cm^{-1} (磺酰基 S=O)特征峰的消失^[28],表明相应基团可能通过配位或强非共价作用(如电子转移)发生结构重构。此外,1 626~1 630 cm^{-1} (酰胺 I 带)、1 596 cm^{-1} (C=C/C=N)及 1 458~1 465 cm^{-1} (苯环骨架振动)的特征峰强度普遍降低,表明吸附过程中 NIF 分子振动自由度受分子间作用力抑制^[28],证实了 NIF 与土壤-DOM 复合体间的化学结合。



(A、C: 土壤吸附 DOM 原始红外光谱图; B、D: 土壤吸附 DOM 和 NIF 后的 NIF 差谱图)

图 4 两种土壤在添加或不添加外源 DOM 情况下吸附 NIF 的红外光谱图

Fig. 4 Fourier transform infrared (FT-IR) difference spectra of NIF adsorption in two soil types with and without addition of DOM

3 结论

供试黑土和红壤对 NIF 的吸附过程涉及非均质表面的多种机制协同作用, 黑土吸附 NIF 以化学吸附和特异性位点作用为主, 红壤以疏水作用为主。黑土对 NIF 的吸附能力强于红壤。两种外源 DOM 的添加没有改变 NIF 与土壤活性位点的固有结合方式, 但显著调节了 NIF 与土壤结合位点的相互作用强度, 降低了 NIF 在两种土壤中的初始吸附速率, 并改变了吸附路径。其中, 粪肥 DOM 因含有更多的小分子腐殖酸类组分, 具有更强的土壤表面包埋作用和屏蔽效应, 对吸附 NIF 的抑制能力更强。本研究阐明了 DOM 类型、浓度及土壤理化性质的交互作用对 NIF 吸附行为的影响, 为科学评估农田土壤中外源有机质输入对除草剂吸附效应提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 王丽, 付伟, 王莎莎. 东北地区春玉米田除草剂使用现状、存在问题与建议[J]. 世界农药, 2022, 44(8): 26–33.
- [2] 张建华, 白文斌, 张一中, 等. 烟嘧磺隆残留对下茬作物高粱生长发育及生理代谢的影响[J]. 农药, 2021, 60(9): 663–667, 673.
- [3] 王容燕, 马娟, 高波, 等. 土壤中烟嘧磺隆和莠去津残留对甘薯的药害评价[J]. 农药学报, 2021, 23(5): 915–921.
- [4] 周谈坛, 李丹丹, 邱丽丽, 等. 不同配施比例下秸秆和本泥炭对快速提升土壤有机质和作物产量的耦合影响[J]. 土壤学报, 2023, 60(6): 1699–1711.
- [5] 张龙, 张忠启, 蔡何青, 等. 贵州毕节植烟区土壤 pH 空间分布特征及对施肥的影响[J]. 土壤, 2023, 55(1): 85–93.
- [6] 马子钰, 马文林. 秸秆还田对中国农田土壤固碳效应影响的研究[J]. 土壤, 2023, 55(1): 205–210.
- [7] 陈丽铭, 吴月颖, 李财生, 等. 土壤溶解性有机质分子特征对不同来源有机肥分解的响应[J]. 土壤学报, 2023, 60(4): 1101–1112.
- [8] Wang Y F, Zhang X Y, Zhang X, et al. Characterization of spectral responses of dissolved organic matter (DOM) for atrazine binding during the sorption process onto black soil[J]. Chemosphere, 2017, 180: 531–539.
- [9] Wu D M, Ren C Q, Jiang L, et al. Characteristic of dissolved organic matter polar fractions with variable sources by spectrum technologies: Chemical properties and interaction with phenoxy herbicide[J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 138262.
- [10] Walkley A, Black I A. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method[J]. Soil Science, 1934, 37(1): 29–38.
- [11] 岳中慧, 岳启建, 龙寿坤, 等. 三氯化六氨合钴浸提—分光光度法测定土壤中阳离子交换量[J]. 化学分析计量, 2022, 31(4): 55–59.
- [12] 刘静文. 电位法测定土壤 pH 的精密度与准确度[J]. 山西化工, 2023, 43(7): 54–56.
- [13] 何海龙, 齐雁冰, 吕家珑, 等. 中国土壤质地分类系统的发展与建议修订方案[J]. 农业资源与环境学报, 2023, 40(3): 501–510, 496.
- [14] Song N H, Chen L, Yang H. Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chlorotoluron in soil and wheat[J]. Geoderma, 2008, 146(1/2): 344–352.
- [15] Mirmohamadsadeghi S, Kaghazchi T, Soleimani M, et al. An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater[J]. Applied Clay Science, 2012, 59/60: 8–12.
- [16] Diagboya P N, Olu-Owolabi B I, Adebowale K O. Synthesis of covalently bonded graphene oxide–iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal[J]. RSC Advances, 2015, 5(4): 2536–2542.
- [17] Ghaffar A, Ghosh S, Li F F, et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates[J]. Environmental Pollution, 2015, 206: 502–509.
- [18] Li J Z, Jiang L, Xiang X, et al. Competitive sorption between 17 α -ethinyl estradiol and bisphenol A/4-nonylphenol by soils[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(6): 1154–1163.
- [19] Vimonses V, Lei S M, Jin B, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2/3): 354–364.
- [20] 王博, 侯志广, 刘良月, 等. 烟嘧磺隆、莠去津、2 甲 4 氯异辛酯及其代谢物在玉米和土壤中的残留分析[J]. 现代农药, 2018, 17(6): 40–44.
- [21] Lv J J, Dou Y Y, Gong W J, et al. Characterization of dissolved organic matter in hybrid constructed wetlands using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2019, 41(2): 113–118.
- [22] Cui S Y, Qi Y W, Zhu Q, et al. A review of the influence of soil minerals and organic matter on the migration and transformation of sulfonamides[J]. Science of the Total Environment, 2023, 861: 160584.
- [23] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153(1/2/3): 1–8.
- [24] Wu W, Sheng H J, Gu C G, et al. Extraneous dissolved organic matter enhanced adsorption of dibutyl phthalate in soils: Insights from kinetics and isotherms[J]. Science of the Total Environment, 2018, 631/632: 1495–1503.
- [25] Gao J P, Maguhn J, Spitzauer P, et al. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweier pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH[J]. Water Research, 1998, 32(5): 1662–1672.
- [26] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8): 711–725.
- [27] Changchaivong S, Khaodhian S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(3/4): 317–321.
- [28] Özdemir T, Gökce H. Correction to: FT-IR, Raman, and NMR spectroscopy and DFT theory of glimepiride molecule as a sulfonylurea compound[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2018, 85(4): 800.

(责任编辑: 于 飞)