

闫河, 冯莉, 黄继光, 等. 3 种吸附剂对二氯喹啉酸和莠去津吸附效果的研究[J]. 华南农业大学学报, 2018, 39(5): 82-86.

3 种吸附剂对二氯喹啉酸和莠去津吸附效果的研究

闫 河¹, 冯 莉², 黄继光¹, 周利娟¹

(1 华南农业大学 农学院/天然农药与化学生物学教育部重点实验室, 广东 广州, 510642;
2 广东省农业科学院 植物保护研究所, 广东 广州, 510640)

摘要:【目的】寻找合适的二氯喹啉酸和莠去津吸附剂, 减轻其残留对农作物产生的药害。【方法】用甲醇淋洗添加了二氯喹啉酸或者莠去津的吸附剂(土壤和吸附剂混合物), 淋洗液浓缩后经高效液相色谱检测分析。【结果】吸附剂单独使用时, 不同粒径的活性炭(F280、F380、F580)对二氯喹啉酸和莠去津吸附率均达到 80% 以上, 表现出良好的吸附性。吸附剂与土壤混合处理后, F580 活性炭对二氯喹啉酸和莠去津吸附率分别为 73.85% 和 59.49%, 效果良好。【结论】活性炭 F580 可以有效地吸附水和土壤中的二氯喹啉酸和莠去津, 具有实际应用和推广价值。

关键词: 二氯喹啉酸; 莠去津; 吸附剂; 蚝壳; 煤渣; 活性炭

中图分类号: S482.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-411X(2018)05-0082-05

Adsorption effects of three adsorbents on quinclorac and atrazine

YAN He¹, FENG Li², HUANG Jiguang¹, ZHOU Lijuan¹

(1 College of Agriculture, South China Agricultural University/Key Laboratory of Natural Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, Guangzhou 510642, China; 2 Plant Protection Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: 【Objective】To discover suitable adsorbents of quinclorac and atrazine and to reduce injury to crops caused by their residues. 【Method】The methanol elutions of the adsorbents (mixtures of soil and different adsorbents) containing quinclorac or atrazine were concentrated, and then analyzed by high-performance liquid chromatography. 【Result】When each adsorbent was used alone, the adsorption rates of active charcoals with different particle sizes (F280, F380, F580) to quinclorac and atrazine were all above 80% indicating excellent adsorption effects. When the adsorbents were mixed with soil, the adsorption rates of F580 active charcoal to quinclorac and atrazine were 73.85% and 59.49%, respectively, indicating relatively good adsorption effects. 【Conclusion】F580 active charcoal can absorb the residues of quinclorac and atrazine in water and soil, and it has great value for application and popularization.

Key words: quinclorac; atrazine; adsorbent; oyster shell; coal cinder; active charcoal

二氯喹啉酸 (Quinclorac) 是一种应用于水稻田
的激素型喹啉羧酸类除草剂, 主要用于防治水稻田
稗草 *Echinochloa crusgalli*、马唐 *Digitaria*
sanguinalis 等单子叶杂草。二氯喹啉酸性质稳定,

其水溶液的 pH 为 4.34, 易在土壤中残留, 破坏自然
生态平衡^[1-2], 并且其残留易对后茬敏感作物产生
药害^[3-4]。稻田使用二氯喹啉酸对后茬旱田作物、蔬
菜引起的药害尤为严重, 特别在南方稻烟轮作地

区,可造成后茬烟草生长畸形^[5-6]。莠去津 (Atrazine) 是一种高选择性内吸传导型除草剂,适用于旱田作物防治多种禾本科植物和阔叶杂草。随着莠去津的大量使用,其残留和药害问题也逐渐显现出来^[7-10]。方圆^[7]报道了莠去津在土壤中残留对后茬敏感作物易产生药害;Dornelles 等^[9]发现莠去津对水生动植物、低等动物毒害作用非常大,而且在某种程度上对人类也可产生毒害。华南地处亚热带季风气候区,高温多雨,矿物风化、脱硅富铝化和土壤淋溶等作用强烈,土壤多呈酸性,这使得莠去津的残留问题更加突出^[11]。如何控制莠去津和二氯喹啉酸的残留危害,减少其对环境、后茬作物的影响显得至关重要。

活性炭是用烟煤、褐煤、果壳或木屑等原料经炭化、活化制成的一种吸附性极强的吸附剂,对水中多种有机物均具有良好的吸附作用,应用广泛^[12-13]。对含有甲氰菊酯的水样用活性炭吸附处理发现,当活性炭添加量为 40 mg·L⁻¹ 时,甲氰菊酯去除率可达 81.6%^[14]。煤渣是燃煤热电厂排出的固体废弃物,具有多孔结构,空隙率在 60%~75%,比表面积很大,具有较强的吸附能力。Cho 等^[15]研究了在不同条件下煤渣对水溶液中重金属离子 Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺ 的吸附去除效果,结果表明煤渣是一种处理强酸性重金属废水的廉价吸附剂;胡巧开等^[16]研究结果表明煤渣对乐果具有很好的吸附性能。蚝壳内部具有众多的互相连通的微孔,具有吸附能力,能够很好地吸附水质中的氮、磷、钾等成分,因此具有良好的吸附改良作用^[17]。

虽然有大量文献报道了二氯喹啉酸和莠去津在作物田中的降解动态和最终残留量^[18-19],但关于如何减少二氯喹啉酸和莠去津在水和土壤中的残留研究报道较少。本文就活性炭、煤渣、蚝壳等吸附剂对二氯喹啉酸和莠去津在水和土壤中的吸附作用进行了研究,旨在为减少除草剂残留带来的危害提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

二氯喹啉酸标样(质量分数为 98.3%),购自 Dima 科技公司;二氯喹啉酸原药(质量分数为 98.0%),购自山东滨农科技有限公司;莠去津标样(质量分数为 98.6%)购自 Dima 科技公司;莠去津原药(质量分数为 97.8%)由广东省农业科学院植物保护研究所提供;甲醇为色谱纯和分析纯;活性炭(F280、F380、F580),煤渣(过 60 目筛)和蚝壳(过

60 目筛)购自市场。
超声波清洗机(KQ 32008,巩义市予华仪器有限公司);EYELA 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司);BSA224S 型电子天平(赛多利科学仪器北京有限公司);GL-20B 高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂);安捷伦 1100 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司)。

供试土壤由广东省农业科学院植物保护研究所提供,采自广州白云区水稻试验田,该试验田 2 年内未施用任何除草剂,pH 为 5.40,土壤采回后风干,过 40 目筛备用。对采回后风干土壤的基本性质进行测定。土壤的理化性质测定参考李磐等^[20]的方法,结果如下:速效钾、水解性氮和有效磷的含量分别为 300.0、167.0 和 62.4 mg·kg⁻¹;有机质的含量为 16.2 g·kg⁻¹;土壤中不含盐分。

1.2 方法

1.2.1 吸附剂单独使用对二氯喹啉酸和莠去津的吸附性能影响 准确称量 2.00 g 活性炭(F280、F380、F580),煤渣和蚝壳,分别添加 65.00 μg 二氯喹啉酸或 350.00 μg 莠去津,充分混匀,置于玻璃层析柱(100 mm×10 mm)中,静置 0.5 h,使其充分接触和吸附。然后用 100 mL 分析甲醇进行淋洗,淋洗液经旋转蒸发仪浓缩至干后,加入 1 mL 色谱甲醇,涡旋 15 s,充分溶解后,用 0.22 μm 滤膜过滤到 1.5 mL 的进样瓶中,HPLC 检测二氯喹啉酸和莠去津的质量,计算不同吸附剂对二氯喹啉酸和莠去津的吸附性能。试验重复 3 次。

1.2.2 吸附剂与土壤混合处理对二氯喹啉酸和莠去津的吸附性能 将 0.10 g 吸附剂与 50 g 土壤混合均匀,然后添加 3.25 μg 二氯喹啉酸或 17.50 μg 莠去津,控制土壤湿度(w)为 30%,充分混匀后置于玻璃层析柱(300 mm×30 mm)中,室温静置 24 h,使其充分接触和吸附。先用 100 mL 蒸馏水进行淋洗,淋洗液经旋转蒸发仪浓缩至干,加入 1 mL 色谱甲醇,涡旋 15 s,充分溶解后用 0.22 μm 滤膜过滤到 1.5 mL 的进样瓶;然后再用 100 mL 分析甲醇淋洗,淋洗液经旋转蒸发仪浓缩至干,加入 1 mL 色谱甲醇,涡旋 15 s,充分溶解后,用 0.22 μm 滤膜过滤到 1.5 mL 的进样瓶中,HPLC 分别检测蒸馏水和甲醇洗脱出来的二氯喹啉酸和莠去津的质量,计算不同吸附剂对二氯喹啉酸和莠去津的吸附性能。试验重复 3 次。

1.2.3 检测方法 二氯喹啉酸 HPLC 检测条件:安捷伦 1100 高效液相色谱仪;色谱柱:Agilent HC-C18 柱(250 mm×4.60 mm, 5 mm);检测器:二极管阵列检测器(DAD);柱温:30 ℃;进样体积:10 μL;

流速: 1 mL·min⁻¹; 流动相: *V*(甲醇):*V*(水)=50:50, 含 ϕ 为 0.1% 的冰乙酸溶液; 检测波长 238 nm; 样品分析时间: 10 min; 标准样品保留 8.48 min。

莠去津 HPLC 检测条件: 安捷伦 1100 高效液相色谱仪; 色谱柱: Agilent HC-C18 柱 (250 mm×4.60 mm, 5 mm); 检测器: 二极管阵列检测器 (DAD); 柱温: 30℃; 进样体积: 10 mL; 流速: 1 mL·min⁻¹; 流动相: *V*(甲醇):*V*(水)=60:40; 检测波长 220 nm; 样品分析时间: 10 min; 标准样品保留 9.26 min。

1.3 数据处理

试验数据均为平均值±标准误。数据采用 Microsoft Excel 2010 软件整理; 采用 SPSS 17.0 数

据处理系统分析; 对试验结果用 Duncan’s 法进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 3 种吸附剂对二氯喹啉酸的吸附作用

蚝壳、煤渣和活性炭单独使用后, 对二氯喹啉酸的吸附情况见表 1。从表 1 可以看出, 3 种吸附剂单独使用对二氯喹啉酸的吸附率存在差异, F580 活性炭和 F380 活性炭对二氯喹啉酸的吸附率分别为 98.92% 和 98.77%, 显著高于其他吸附剂处理; 蚝壳对二氯喹啉酸的吸附率最差, 仅为 58.30%, 显著低于其他吸附剂处理。

表 1 不同吸附剂对二氯喹啉酸的吸附率
Table 1 Adsorption rates of different adsorbents to quinclorac

样品名	<i>m</i> (二氯喹啉酸)/μg		吸附率 ¹⁾ /%
	甲醇洗脱	吸附剂吸附	
蚝壳	27.07±0.93	37.93±0.93	58.30±1.44c
煤渣	8.73±1.45	56.27±1.45	86.56±2.23b
F280活性炭	10.80±1.11	54.20±1.11	83.38±1.71b
F380活性炭	0.80±0.15	64.20±0.15	98.77±0.24a
F580活性炭	0.70±0.25	64.30±0.25	98.92±0.39a

1)同列数据后凡是有一个相同小写字母者, 表示差异不显著($P>0.05$, Duncan’s 法)

2.2 3 种吸附剂与土壤混合处理对二氯喹啉酸的吸附作用

与土壤混合处理后, 3 种吸附剂对二氯喹啉酸的吸附结果见表 2。从表 2 可以看出, 3 种吸附剂与土壤混合处理时对二氯喹啉酸的吸附率存在差异,

F580 活性炭+土壤对二氯喹啉酸的吸附率为 73.85%, 显著高于其他吸附剂处理, 其吸附率是蚝壳的 2 倍左右。F380 活性炭+土壤对二氯喹啉酸的吸附率为 55.39%, 而 F280、煤渣和蚝壳与土壤混合后对二氯喹啉酸的吸附率均低于 50%, 吸附效果一般。

表 2 不同吸附剂与土壤混合处理对二氯喹啉酸的吸附作用
Table 2 Adsorption rates of different adsorbents mixed with soil to quinclorac

样品	<i>m</i> (二氯喹啉酸)/μg			吸附率 ¹⁾ /%	
	甲醇洗脱	蒸馏水洗脱	吸附剂吸附	土壤和吸附剂	吸附剂
土壤	2.49±0.07	0.76±0.07			
蚝壳+土壤	1.47±0.05	0.60±0.06	1.18±0.09	53.85±0.94d	35.38±0.89d
煤渣+土壤	1.15±0.06	0.53±0.02	1.57±0.04	64.62±1.87c	46.54±2.41c
F280活性炭+土壤	1.04±0.07	0.76±0.05	1.45±0.05	68.10±1.73c	44.92±1.11c
F380活性炭+土壤	0.60±0.05	0.79±0.02	1.85±0.03	81.44±0.71b	55.39±0.39b
F580活性炭+土壤	0.13±0.02	0.71±0.04	2.41±0.11	96.00±0.94a	73.85±0.81a

1)同列数据后凡是有一个相同小写字母者, 表示差异不显著($P>0.05$, Duncan’s 法)

2.3 3 种吸附剂对莠去津的吸附作用

蚝壳、煤渣和活性炭单独使用后, 对莠去津的吸附情况见表 3。如表 3 所示, 3 种吸附剂单独使用对莠去津吸附率存在差异, F580 活性炭和 F380 活

性炭对莠去津的吸附率分别为 96.85% 和 94.45%, 显著高于 F280、蚝壳和煤渣处理, 其吸附率约为蚝壳的 3 倍, 吸附效果良好。蚝壳对莠去津的吸附率最差, 仅为 27.76%。

表 3 不同吸附剂对莠去津的吸附作用
Table 3 Adsorption rates of different adsorbents to atrazine

样品	<i>m</i> (莠去津)/μg		吸附率 ¹⁾ /%
	甲醇洗脱	吸附剂吸附	
蚝壳	252.82±1.23	97.18±1.24	27.76±0.35d
煤渣	209.83±1.57	140.17±1.57	40.45±0.45c
F280活性炭	67.56±2.28	282.44±2.28	80.70±0.65b
F380活性炭	19.43±2.63	330.57±2.63	94.45±0.75a
F580活性炭	11.04±1.11	338.96±1.11	96.85±0.32a

1)同列数据后凡是有有一个相同小写字母者,表示差异不显著($P>0.05$, Duncan's 法)

2.4 3 种吸附剂与土壤混合处理对莠去津的吸附情况

与土壤混合处理后, 3 种吸附剂对莠去津的吸附结果见表 4。表 4 结果表明, 3 种吸附剂与土壤混合处理时对莠去津吸附率存在显著性差异, F580 活

性炭+土壤对莠去津的吸附率为 59.49%, 而 F380、F280、煤渣和蚝壳与土壤混合后对莠去津的吸附率均低于 50%。活性炭 F580+土壤处理对莠去津的吸附率显著高于其他处理, 其对莠去津的吸附率是蚝壳+土壤的 3 倍左右。

表 4 不同吸附剂与土壤混合处理对莠去津的吸附作用
Table 4 Adsorption rates of different adsorbents mixed with soil to atrazine

样品	<i>m</i> (莠去津)/μg			吸附率 ¹⁾ /%	
	甲醇洗脱	蒸馏水洗脱	吸附剂吸附	土壤和吸附剂	吸附剂
土壤	6.27±0.24	11.23±0.24			
蚝壳+土壤	4.79±0.36	9.74±0.53	2.97±0.18	72.63±2.03a	16.99±1.04e
煤渣+土壤	4.13±0.25	9.32±0.29	4.05±0.04	76.38±1.44bc	23.12±0.21d
F280活性炭+土壤	3.85±0.22	8.51±0.15	5.14±0.37	78.02±1.27b	29.39±2.11c
F380活性炭+土壤	1.50±0.12	8.17±0.38	7.83±0.26	91.43±0.66a	44.76±1.49b
F580活性炭+土壤	1.24±0.05	5.74±0.23	10.41±0.26	92.93±0.28a	59.49±1.50a

1)同列数据后凡是有有一个相同小写字母者,表示差异不显著($P>0.05$, Duncan's 法)

3 讨论与结论

随着农药使用的日益增多, 施用农药的负面影响不容忽视, 控制农药残留造成的危害, 减少其对环境、后茬作物等的影响显得至关重要^[21]。吸附剂主要用于净化废气、回收溶剂和脱除水中的微量污染物, 通过脱色、除臭味、脱除重金属、除去各种溶解性有机物和放射性元素等来清除污水, 净化水质^[22-24]。陶辉等^[25]研究了粉末活性炭对土臭素 (GSM) 吸附速率和吸附容量的影响, 结果发现活性炭粒径越小, 对 GSM 的吸附速率越快, 吸附效果也越好, 这与活性炭自身的性质有关, 活性炭粒径越小, 比表面积和微孔数量越大, 吸附能力越强, 向其内部径向扩散路程越短, 吸附速率越快。万正芬等^[26]为筛选吸附磷效果较好的填料, 选取 19 种水处理中用到的填料进行吸附解吸试验, 也同样发现粒径越小, 理论饱和和吸附量越大, 粒径越大, 稳定性越差。

本研究选用了活性炭 F580、F380 和 F280, 以及煤渣和蚝壳为吸附剂, 研究其对二氯喹啉酸和莠去津的吸附作用, 结果表明这 3 种吸附剂对 2 种药剂具有不同程度的吸附作用, 其中活性炭 F580 和 F380 表现出了良好的吸附效果, 蚝壳的吸附效果较差, 说明吸附剂的吸附率与其粒径有关, 这与陶辉等^[25]和万正芬等^[26]的研究结果相一致, 吸附剂粒径越小, 比表面积和微孔数量越大, 吸附能力越强。为模拟实际生产中的情况, 本研究将吸附剂与土壤混合后, 探讨吸附剂的性能变化情况。结果发现, 土壤降低了吸附剂对二氯喹啉酸和莠去津的吸附性能, 这可能是由于土壤中组分复杂, 如有机质、微生物、离子性物质等组分对残留药剂产生了吸附作用^[27], 另一方面土壤与吸附剂可能进行了结合^[28], 间接降低了吸附剂的吸附性能。

综上所述, 吸附剂单独使用时, 粒径较小的活性炭 F580 和 F380 对 2 种长残留除草剂均表现出

良好的吸附性,对水中的二氯喹啉酸和莠去津吸附效果非常好,具有较高的应用价值。而吸附剂与土壤混合处理后,活性炭 F580 仍对二氯喹啉酸和莠去津表现出了较好的吸附效果,在生产中值得尝试和推广,具有一定的应用价值。但是,温度对该3种吸附剂的吸附率是否会产生影响、以及吸附剂对其他残留农药的吸附情况如何,还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] NORSWORTHY J K, BANGARWA S K, SCOTT R C, et al. Use of propanil and quinclorac tank mixtures for broadleaf weed control on rice (*Oryza sativa*) levees[J]. Crop Prot, 2010, 29(3): 255-259.
- [2] LI Z, SHAO T, MIN H, et al. Stress response of *Burkholderia cepacia* WZ1 exposed to quinclorac and the biodegradation of quinclorac[J]. Soil Biol Biochem, 2009, 41(5): 984-990.
- [3] TONI C, MENEZES C, CLASEN B, et al. Oxidative stress in carp exposed to quinclorac herbicide under rice field condition[J]. Ecotox Environ Safe, 2013, 92: 27-31.
- [4] 韩锦峰, 张志勇, 刘华山, 等. 稻田残留二氯喹啉酸对后茬烤烟的危害及其修复研究进展[J]. 中国烟草学报, 2013, 19(1): 81-83.
- [5] 丁春霞, 何紫君, 郑琛, 等. 改性粘土矿物的制备及其对水体中二氯喹啉酸的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2279-2285.
- [6] 彭耀东, 钟秋瓚, 申昌优, 等. 几种解毒剂对烟草二氯喹啉酸药害的修复效果[J]. 江西农业学报, 2014, 26(11): 46-50.
- [7] 方圆. 莠去津残留期长, 后茬敏感作物易受害[J]. 杂草科学, 2011(2): 75.
- [8] MENDONCA J D S, VIEIRA L G, CHAVAUTY VALDES S A, et al. Effects of the exposure to atrazine on bone development of *Podocnemis expansa* (Testudines, Podocnemididae)[J]. Ecotoxicology, 2016, 25(3): 594-600.
- [9] DORNELLES M F, OLIVEIRA G T. Toxicity of atrazine, glyphosate, and quinclorac in bullfrog tadpoles exposed to concentrations below legal limits[J]. Environ Sci Pollut R, 2016, 23(2): 1610-1620.
- [10] WEINER J A, DELORENZO M E, FULTON M H. Atrazine induced species-specific alterations in the subcellular content of microalgal cells[J]. Pestic Biochem Phys, 2007, 87(1): 47-53.
- [11] 苏晓燕, 黄标, 王虹, 等. 我国华南地区不同利用条件下土壤演变对障碍因子的影响[J]. 土壤, 2013, 45(1): 135-142.
- [12] 周振, 胡大龙, 顾雨婷, 等. 浓缩脱水污泥水混凝预处理效果及混凝剂的选择[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 4575-4580.
- [13] 黄凯, 荆涛. 活性炭对水中有机污染物吸附行为的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2016(1): 162-164.
- [14] 高俊敏, 马健, 高旭, 等. 混凝-活性炭吸附工艺去除水中甲氰菊酯农药[J]. 重庆大学学报, 2015, 38(6): 52-57.
- [15] CHO H C, OH D, KIM K. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash[J]. J Hazard Mater, 2005, 127(1/2/3): 187-195.
- [16] 胡巧开, 余中山, 王代芝, 等. 乐果废水处理[J]. 非金属矿, 2004, 27(4): 46-47.
- [17] 吴凤环, 潘伟斌, 王照宜. 3种天然材料改造直立式护岸对河道水质净化能力的影响[J]. 水资源保护, 2014, 30(5): 32-37.
- [18] 刘丹丹, 梁彦秋, 刘长风, 等. 莠去津高效降解菌的鉴定和降解特性分析[J]. 农药, 2016, 55(5): 340-342.
- [19] 苑学霞, 郭栋梁, 赵善仓, 等. 二氯喹啉酸在水稻、土壤和田水中消解动态及残留[J]. 生态环境学报, 2011, 20(6/7): 1138-1142.
- [20] 李磐, 吉恒莹, 单娜娜, 等. 吉尔吉斯斯坦与新疆土壤测定方法对比分析[J]. 中国农学通报, 2014, 30(11): 286-290.
- [21] 赵玲, 滕应, 骆永明. 中国农田土壤农药污染现状和防控对策[J]. 土壤, 2017, 49(3): 417-427.
- [22] 潘菲, 李爱民, 双陈冬, 等. 吸附法去除水体中单宁酸的研究进展[J]. 水处理技术, 2012, 38(5): 7-10.
- [23] 李琨琪, 晏雅婧, 潘远凤, 等. 用于染料吸附的改性沸石吸附剂:机理及功能表征[J]. 离子交换与吸附, 2015, 31(5): 417-429.
- [24] 张淑会, 吕庆, 胡晓. 吸附剂烟气脱砷的研究现状[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(3): 197-204.
- [25] 陶辉, 徐春燕, 杨嘉玮, 等. 粉末活性炭粒径对其吸附水中土臭素的影响[J]. 中国给水排水, 2015, 31(15): 40-44.
- [26] 万正芬, 张学庆, 卢少勇. 19种人工湿地填料对磷吸附解吸效果研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(4): 35-39.
- [27] 苗辉, 杨小娟, 程丹丹, 等. 环境因子对土壤中二氯喹啉酸降解的影响[J]. 南京农业大学学报, 2014, 37(4): 144-148.
- [28] 方圆, 冯浩, 操信春, 等. 活性炭对土壤入渗、蒸发特性及养分淋溶损失的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6): 23-26.

【责任编辑 霍 欢】