

Herbicidek talajbani adszorpciójának értékelése

FILEP GYÖRGY, KÓNYA JÓZSEF és KÁPOSZTÁSSY ATTILÁNÉ

*Agrártudományi Egyetem Debrecen, KLTE Izotóp
Laboratóriuma, Debrecen és Megyei Tanács,
Nyíregyháza*

A herbicidek és a talaj sokoldalú kölcsönhatásának tanulmányozása, s a különböző részfolyamatok kvantitatív jellemzése, alapvetően fontos, mind az egyes anyagok szakszerű felhasználásához (dózis, hatékonyság stb. megítéléséhez), mind a környezetre gyakorolt hatás előrejelzéséhez.

A részfolyamatok közül, talajtani nézőpontból, kiemelkedő jelentőségű az adszorpció mértékének és reverzibilitásának vizsgálata, mely nemcsak az alkalmazott szer lemosódása vagy kilúgozódása szempontjából döntő, de számottevően befolyásolja a hatóanyag degradációját is.

A gyomirtószeres talaj általi adszorpcióját számos kutató tanulmányozta. A vizsgálatok szerint, egy anyag megkötésének mértéke elsősorban a talaj szerves anyagainak mennyiségével és minőségével, valamint a közeg kémhatásával van szoros összefüggésben, de jelentős szerepet játszik az agyagásványok mennyisége és milyensége is [1, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 17, 18]. Nem lehet azonban figyelmen kívül hagyni a talaj vízgazdálkodásának, kicserélhető kationjainak és sótartalmának módosító hatását sem [5, 7, 16, 19].

A különböző herbicidek adszorpcióképességét (s az adszorpció mechanizmusát) elsősorban a hatóanyag szerkezeti felépítése határozza meg [2, 15], a megkötődés emellett nagymértékben függhet az adalékanyagok kémiai sajátosságaitól is.

Az adszorpció mértéke és jellege tehát a talaj, illetve a herbicid tulajdonságai szerint esetenként igen eltérő. Mivel a folyamat többoldalú megközelítése — úgy véljük — jelentősen elősegíti az alapvető összefüggések felderítését, munkánk során néhány talaj és herbicid kölcsönhatásának részletes értékelésére törekedtünk.

Anyag és módszer

Vizsgálatainkat közel azonos mechanikai összetételű, genetikailag viszont lényegesen eltérő csernozjom (Cs), réti öntés (Ö) és agyagbemosódásos barna erdőtalaj (E) felső rétegéből vett mintákon végeztük. A mintákat olyan területekről gyűjtöttük, amelyek a vizsgálat előtt nem kaptak herbicidkezelést. A kísérletekhez négy — gyakorlatban is alkalmazott — gyomirtószert válasz-

tottunk ki. Kettő közülük triazin-származék, kettő pedig karbamid-származék hatóanyagot tartalmazott.

A talajok általános fizikai és kémiai adatait az 1. táblázat, a herbicidek jellemzőit pedig a 2. táblázat mutatja.

1. táblázat

A kísérleti talajok néhány jellemző adata

(1) Minta jele	K _A	hy	pH		CaCO ₃ %	(2) Humusz %	S mg/100 g
			H ₂ O	KCl			
Cs	37	2,28	7,3	6,8	0,35	2,19	19,45
Ö	42	2,85	6,6	5,6	0	3,32	24,59
E	35	1,84	6,7	5,5	0	2,15	15,62

Az adszorpció és deszorpció tanulmányozásához mindegyik herbicidből különböző koncentrációjú (6 tagú) oldatsorozatot készítettünk, majd a gyökérmaradványoktól megtisztított légszáraz talajok 10-10 g-jához 100-100 ml herbicidoldatot adtunk.

A talaj-herbicideszuszpenziót az egyensúly beálltáig rázattuk (a rázatás időtartamát előzetesen, szerenként határoztuk meg), majd centrifugáltuk, s a szupernatans egy részét — megfelelő előkészítés után — gázkromatográffal vizsgáltuk.

2. táblázat

A felhasznált herbicidek jellemzői

(1) Szer neve	(2) A hatóanyag neve		(3) Hatóanyag %	(4) Oldhatóság mg/l
	közhasználatú	kémiai		
Hungazin PK	atrazin	2-klór (4-etilamino-6-izopropil-amino)-s-triazin	50	70
Sencor	metribuzin	4-amino (6-tercierbutil-3-metiltio-4,5-dihidro)1,2,4,-triazin	70	1220
Afalon	linuron	N-(3,4 diklórfenil)N-metoxi-N-metilkarbamid	50	220
Maloran	klórbróm-uron	N-(4-bróm,3-klórfenil)-N'-metoxi-N'-metilkarbamid	50	50

A triazin-származék hatóanyagot kloroformmal, a karbamid-származékokat pedig diklórmétánnal rázatva vontuk ki az oldatból [11, 18]. A hatóanyagot tartalmazó szerves fázist „Rotadest” vákuumbepárlón (max 40 C°-on) szárazra pároltuk, végül a száraz maradékot acetonban felvettük, s ennek elikvot részét injektáltuk a készülékbe.

Az adszorbeált mennyiséget, az egyensúlyi oldatsorozat herbicidtartalmának és a hatóoldatok kezdeti koncentrációjának különbségéből számítottuk.

A deszorpció mérésekor a centrifugálással nyert tiszta egyensúlyi oldatokból 10 ml-t kivettünk, s ennek herbicid-koncentrációját meghatároztuk;

majd — a hiányzó oldatot desztillált vízzel helyettesítve — a szuszpenziót az új egyensúly beálltáig ismét rázattuk és centrifugáltuk. (A fenti lépéseket még négyszer megismételtük.) A deszorpciót az egyensúlyi koncentrációk változása mutatta.

A vizsgálati eredmények értékelése

Az *adszorpció* egyensúlya egy adott rendszerben jól jellemezhető az adszorbeált és az oldatban maradt anyagmennyiség arányával, a k_d megoszlási hányadossal. A megoszlás számításához — mint ismeretes — az adszorptívum fázisonkénti összes mennyiséget, vagy pedig a koncentráció-arányokat lehet figyelembe venni.

$$\text{Előbbi esetben} \quad k_d^0 = \frac{a_e \cdot m}{c_e \cdot v} \quad (1)$$

$$\text{az utóbbiban} \quad k_d = \frac{a_e}{c_e} \quad (2)$$

A képletekben: a_e = az egységnyi tömegű adszorbens által megkötött anyag mennyisége ($\mu\text{g/g} = \text{mg/kg}$); c_e = az adszorbeálódó anyag egyensúlyi koncentrációja az oldatban ($\mu\text{g/ml} = \text{mg/l}$); m = az adszorbens össz-mennyisége (g); v = az egyensúlyi oldat ml-einek száma.

Fentiekből következik egyrészt az, hogy a különböző módon számított megoszlási hányadosok számértéke jelentősen eltér, másrészt nyilvánvaló, hogy

$$k_d = k_d^0 \cdot \frac{v}{m}, \quad \text{illetve} \quad k_d^0 = k_d \cdot \frac{m}{v} \quad (3)$$

ahol „ v/m ” a hígítást mutatja, melynek értéke a mi egyensúlyi kísérleteinkben 10 volt.

Az egyensúlyi koncentrációk és a megoszlási hányadosok jellemző számértékeit a 3. táblázatban közöljük.

Az adatok szerint a Hungazin PK és a Sencor k_d -értéke, mindhárom talajnál, egyértelműen csökkent az egyensúlyi koncentráció (és ezzel összefüggésben a c_0) növekedésekor. Ez azt mutatja, hogy a talaj-herbicidoldat kölcsönhatásban az adszorpció a döntő tényező.

Az Afalon- és Maloran-tartalmú egyensúlyi rendszerek k_d -ja viszont a herbicid koncentráció emelkedésekor — az előzőekkel ellentétesen — nőtt, tehát az oldat herbicidtartalmának csökkenése nem kizárólag, és nem is elsősorban, adszorpció következménye. Itt a felületen lejátszódó kemoszorpciónak, vagy a talajoldat és a gyomirtószer közötti kémiai reakcióknak (pl. kicsapódás) volt meghatározó szerepe. Egyes esetekben: pl. a Maloran és az agyagbemosódásos barna erdőtalaj kölcsönhatásánál, a k_d a különböző koncentrációjú rendszerekben gyakorlatilag nem változott. Ilyen esetekben a tulajdonképpeni adszorpció, ill. a kémiai reakciók, feltehetően közel egyenlő mértékben jutottak érvényre.

Mivel a feloldódott herbicid a talaj folyékony és szilárd fázisa között oszlik meg, felírható az alábbi anyagmérleg

$$c_0 \cdot v = c_e \cdot v + a_e \cdot m \quad (4)$$

Ha az (1)-ből vagy a (2)-ből kifejezett a_e értéket a fenti egyenletbe behelyettesítjük, rendezés után a

$$c_0 \cdot v = c_e \cdot v \cdot (1 + k_d^0) \quad (5a)$$

vagy „v”-vel osztva

$$c_0 = c_e (1 + k_d^0) \quad (5b)$$

illetve

$$c_e = \frac{c_0}{(1 + k_d^0)} = \frac{c_0}{\left(1 + k_d \cdot \frac{m}{v}\right)} \quad (5c)$$

egyenletet kapjuk.

Hasonlóképpen levezethető, hogy

$$c_0 = a_e \cdot \frac{m}{v} \left(\frac{1}{k_d^0} + 1\right),$$

melyből

$$a_e = \frac{c_0}{(1/k_d^0 + 1)} \frac{v}{m} \quad (6)$$

Az (5a), (5b) és (5c) összefüggések felhasználásával — a megoszlási hányados ismeretében — számítani lehet azt, hogy egy meghatározott kezdeti c_0 koncentráció esetén milyen egyensúlyi (hatékony) herbicidkoncentráció várható. Szabadföldi viszonyok között a c_0 értékét a herbicid oldhatósága és a talaj nedvességtartalma alapján ítéltjük meg. Rosszul oldódó anyagoknál azonban ez csak durva közelítésre ad lehetőséget, mivel a herbicidekre nézve telített talajoldat adszorpció miatti koncentráció-változása, maga után vonja a szilárd herbicid további oldódását, s ezáltal mind az egyensúlyi koncentráció, mind az adszorbeált mennyiség, lényegesen eltérhet a kiindulási c_0 vagy $c_0 \cdot v$ által meghatározott értéktől.

Az adszorbeált mennyiség és az egyensúlyi oldatok koncentrációinak összefüggését (gyomirtószerenként és talajonként) az 1. ábra szemlélteti. Az izotermák lefutásából látható, hogy a kölcsönhatás jellemzésére alkalmazható a Freudlich egyenlet, melynek szokásos formája

$$a_e = K_F \cdot c_e^n \quad (7a)$$

ahol K_F és n kísérletileg meghatározható konstansok.

A (7a) egyenlet logaritmizálva

$$\lg a_e = \lg K_F + n \cdot \lg c_e \quad (7b)$$

alakú lesz. Ha a $\lg a_e$ értékeket a $\lg c_e$ függvényében ábrázoljuk, minden adat-sor olyan egyenes mentén fekszik, melynek ordináta metszete a $\lg K_F$, meredeksége pedig az n értéket adja. Mivel a $c_e = 1$ esetben $\lg c_e = 0$; ekkor $\lg a_e$ egyenlő lesz $\lg K_F$ -el. A K_F (Freudlich-féle konstans) tehát az 1 gramm talaj által megkötött herbicidmennyiséget mutatja akkor, ha az oldat egyen-

3. táblázat

A különböző herbicidek egyensúlyi koncentrációi (ppm) és megoszlási hányadosai (k_d)

(1) Tadaj jele	Hungazin PK				Sencor			
	a_e	c_e	c_0	k_d	a_e	c_e	c_0	k_d
Cs	49	2,6	7,5	18,8	45	3,0	7,5	15,0
	65	3,5	10,0	18,4	56	4,4	10,0	12,7
	96	5,4	15,0	17,7	85	6,9	15,0	12,3
	106	9,4	20,0	11,2	95	8,0	17,5	11,8
Ö	52	2,3	7,5	22,6	32	1,8	5,0	17,7
	65	3,5	10,0	18,6	62	3,8	10,0	16,3
	94	5,6	15,0	16,7	90	6,0	15,0	15,0
	105	7,0	17,5	15,0	107	7,2	17,5	14,8
E	60	2,9	10,0	30,0	66	3,4	10,0	21,8
	91	3,9	15,0	24,5	104	4,6	15,0	19,6
	110	9,0	20,0	12,2	110	6,5	17,5	16,9
	Afalon				Maloran			
	a_e	c_e	c_0	k_d	a_e	c_e	c_0	k_d
Cs	26	2,4	5,0	10,8	40	2,2	7,5	17,4
	42	3,3	7,5	12,3	67	3,3	10,0	20,5
	88	6,2	15,0	14,1	102	4,8	15,0	21,2
	118	8,2	20,0	14,3	140	6,0	20,0	23,2
Ö	32	2,8	5,0	11,4	58	2,3	7,5	25,2
	60	4,0	10,0	15,0	72	2,8	10,0	25,8
	92	5,7	15,0	16,1	102	3,8	15,0	26,8
	108	6,6	17,5	16,3	154	5,6	20,0	27,4
E	49	2,6	7,5	18,8	76	2,5	10,0	30,4
	84	4,1	15,0	20,4	108	3,4	15,0	32,8
	117	5,5	17,5	21,8	167	5,2	20,0	32,2

súlyi koncentrációja egységnyi, így alkalmas a különböző anyagok adszorpciójában mutatkozó eltérések számszerű jellemzésére.

Bizonyítható továbbá a K_F , az n , illetve a k_d közötti kapcsolat is. Ha ugyanis a (7) egyenletet c_e -vel osztjuk

$$\frac{a_e}{c_e} = k_d = K_F \cdot c_e^{n-1} \quad (8)$$

összefüggést kapjuk.

A (7b) egyenlet alapján számított állandókat a 4. táblázatban foglaltuk össze.

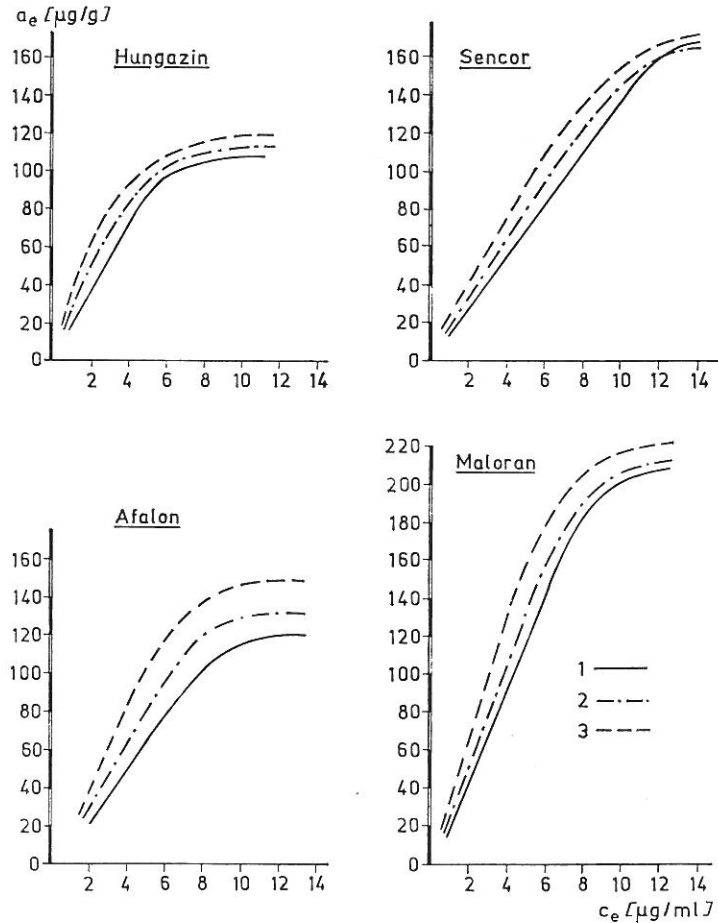
Az izotermákból — a 3. és 4. táblázat adataival összhangban — az tűnik ki, hogy a vizsgált gyomirtószernek legkevésbé kötődtek a csernozjom talajon, legnagyobb mértékben pedig a barna erdőtalajon. Ezek szerint az adott körülmények között, elsősorban a szerves és ásványi kolloidok minősége befolyásolta az adszorpciót. A négy herbicid közül az Afalon adszorpciója volt legkisebb.

Mivel a különböző anyagok adott talajon, ill. ugyanazon herbicid a különböző talajokon lényegesen eltérő mértékben adszorbeálódott, indokoltnak láttuk, hogy a vizsgált talajok (adott szerre vonatkozó) adszorpcióképességének számítását megkíséreljük. E célra a Langmuir-egyenlet alábbi linearizált alakját használtuk

$$\frac{c_e}{a_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q} + \frac{c_e}{Q} \quad (9)$$

melyben: Q = az adott koncentrációtartományban lehetséges maximális adszorpció; K_L = az adszorpciós energiával összefüggő konstans és $c_e/a_e = 1/k_d$. A c_e/a_e hányados, c_e -vel szembeni ábrázolásával nyert egyenes meredeksége = $1/Q$ és K_L = meredekség/tengelymetszet.

A c_e/a_e értékek és az egyensúlyi koncentráció (c_e) összefüggését a csernozjom talaj adataival szemléltetjük (2. ábra). Látható — amint az a k_d érté-



1. ábra

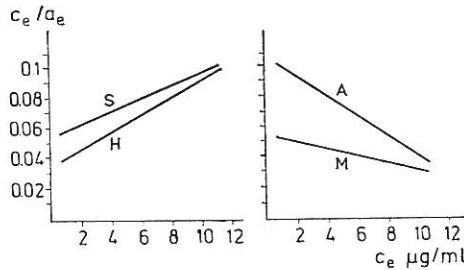
Néhány talaj-herbicid rendszer adszorpciós izotermája. 1. Csernozjom. 2. Réti öntéstalaj.
3. Erdő talaj

4. táblázat

A Freundlich egyenlet konstansai a vizsgált talaj-herbicidek rendszerekre

(1) Talaj jele	Hungazin		Sencor		Afalon		Maloran	
	K_F	n	K_F	n	K_F	n	K_F	n
Cs	29,8	0,60	15,6	0,90	8,7	1,23	17,9	1,13
Ö	31,4	0,61	19,2	0,91	9,8	1,28	23,5	1,37
E	50,3	0,40	27,6	0,77	16,8	1,18	37,0	0,88

kek alapján várható is —, hogy csak a Hungazin PK és a Sencor viselkedése felelt meg a Langmuir izotermaegyenlet szabta törvényszerűségnek. A másik két gyomirtószer izotermája éppen ellenkező esésű, így ezekre vonatkozóan a Q és K_L nem számítható.



2. ábra

Az egyensúlyi adatok Langmuir szerinti ábrázolása csernozjom talajnál. H = Hungazin PK; S = Sencor; A = Afalon; M = Maloran

A Hungazin és Sencor maximális adszorpciójára és a K_L -re kapott adatokat az 5. táblázat tartalmazza.

Az 5. táblázat azt mutatja, hogy mindegyik vizsgált talaj kapacitása (Q) lényegesen nagyobb Sencorra, mint Hungazinra.

5. táblázat

A Langmuir egyenlet konstansainak számértéke a vizsgált esetekben ($1/K_L$ = az adszorbeált herbicidek oldékonysága)

(1) Talaj jele	Hungazin		Sencor	
	Q $\mu\text{g/g}$	$1/K_L$ $\mu\text{g/ml}$	Q $\mu\text{g/g}$	$1/K_L$ $\mu\text{g/ml}$
Cs	195,2	7,24	1111,6	77,8
Ö	203,7	6,93	558,4	29,2
E	138,2	2,24	339,1	12,7

Mivel az adszorbeált anyag oldékonyságának ($1/K_L$) csökkenése arányos az adszorpció energia növekedésével, a Langmuir konstansok ismeretében számszerűen is kifejezhető egy adott herbicidek kötési energiájának változása a különböző talajokon.

Pl. ha a csernozjom talajéhoz viszonyítjuk a réti öntésen vagy az erdő talajon érvényre jutó kötési energiát; az energiakülönbség az

$$RT \ln \frac{K_{L(cs)}}{K_{L(\delta)}} = E'_{cs} - E'_{\delta} \quad (10)$$

összefüggés szerint egyszerűen számítható. R = az egyvetemes gázállandó. T = az abszolút hőmérséklet; E' = az adszorpció energia. A konkrét adatokat a 6. táblázatban összegeztük.

6. táblázat

Adszorpció energiakülönbségek (kal/mól) a vizsgált talajokon Hungazinra és Sencorra vonatkozóan

(1) Herbicidek megnevezése	$E'_{cs} - E'_{\delta}$	$E'_{cs} - E'_e$	$E'_{\delta} - E'_e$
	kal/mól		
Hungazin PK	- 26,7	- 700,1	- 673,4
Sencor	- 582,0	- 1078,8	- 497,6

Számításaink szerint a Hungazin PK adszorpció energiája gyakorlatilag egyenlő volt a vizsgált csernozjom talajon és a réti öntésen (csupán 26 kal/mól a kapott energiátöbblet), az erdőtalajon azonban lényegesen nagyobb energiaértékek adódtak, mint a másik két adszorbensnél. A Sencort már az öntés-talaj is jóval erősebben kötötte a csernozjomnál, s ez a különbség a barna erdőtalajnál még kifejezettebb volt.

A herbicidek *deszorpcióját* csak a csernozjom talajnál vizsgáltuk részletesen. A folyamat értékelésére ez esetben is a Freundlich egyenletet vettük alapul

$$d_e = K' \cdot c^{n'} \quad (11)$$

melyben d_e = a deszorbeálódott mennyiség $\mu\text{g/g}$; c = az oldat egyensúlyi koncentrációja $\mu\text{g/ml}$; K' és n' pedig a deszorpció konstansok.

A deszorpció izotermákat a 3. ábrán, a K' és n' értékeit a 7. táblázatban közöljük.

A mérési adatokat, valamint a

$$K' = K_F \cdot C_{\max}^{(n-n')} \quad (12)$$

összefüggést (4) figyelembe véve kitűnik, hogy a deszorpció annál nagyobb mértékű volt, minél nagyobb C_{\max} -nál indult meg a folyamat. (C_{\max} = az oldat egyensúlyi herbicidek koncentrációja a deszorpció kezdetekor.) Másrészt kisebb telítettségénél (kisebb C_{\max} -nál) a deszorpció izotermák jobban megközelítik az adszorpció görbét — azaz kevesebb a nehezen deszorbeálódó mennyiség —, mint a nagyobb herbicidektartalmú rendszereknél. Ezt a megállapítást alátámasztja a (12) egyenlet is, mivel $C_{\max} = 1$ esetén, $K' = K_F$.

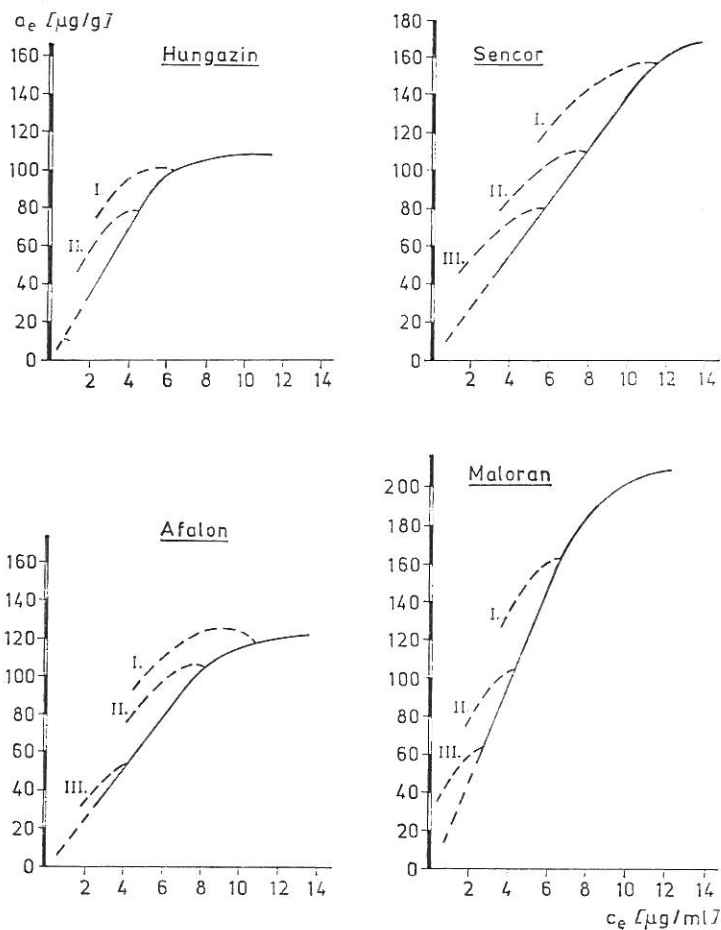
Összegezve: a közölt eredmények is azt bizonyítják, hogy az optimális herbicidek-dózisok megállapításához elengedhetetlen az adszorpció folyamatok (talajtípusonkénti) részletes elemzése.

7. táblázat

A deszorpciós konstansok értéke csernozjom talajnál, különböző kezdeti herbicidtelítettség esetén*

(1) Deszorpciós konstansok	Hungazin		Sencor			Afalon			Maloran		
	I.	II.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
K'	29,8	39,55	60,40	47,7	40,61	48,0	35,3	22,3	68,8	59,6	46,8
n'	0,73	0,49	0,39	0,42	0,39	0,41	0,54	0,65	0,47	0,42	0,31

* I., II., III. = a különböző mennyiségű adszorbeált herbicidet tartalmazó rendszerek deszorpciós görbéi (3. ábra).



3. ábra

A vizsgált herbicidek deszorpciója csernozjom talajon. I., II., III. = a különböző herbicid telítettségű talaj deszorpciós izotermái

Összefoglalás

Triazin- és karbamid-származék hatóanyagú herbicidek adszorpcióját tanulmányoztuk modellkísérletekben: csernozjom, réti öntés és agyagbemosódásos barna erdőtalajon.

A megoszlási hányadosok (k_d), valamint a Freundlich és Langmuir izotermaegyenlet értékelésével megállapítottuk, hogy az oldat herbicidtartalmának csökkenése csak a triazinszármazékoknál (a Hungazin PK-nál és a Sencornál) volt adszorpciós folyamat következménye. A másik két gyomirtószer alkalmazásakor az adszorpció háttérbe szorult, s egyéb hatások (az oldatból történő kicsapódás vagy a felületi kemoszorpció) kerültek túlsúlyba. A hatékony herbicidtartalom ennek következtében szintén jelentősen csökkent.

A vizsgált gyomirtószer legkevésbé adszorbeálódtak a csernozjom talajon, legnagyobb mértékben pedig az erdőtalajon. Ezek szerint, az adott körülmények között, a szerves és ásványi kolloidok minősége befolyásolta elsősorban egy-egy anyag adszorpciójának mértékét, mivel sem a kolloidtartalomban, sem a pH-ban nem voltak nagy különbségek az egyes talajok között. A különböző talajoknál érvényre jutott adszorpciós energiák közötti különbségeket, a Hungazinra és Sencorra vonatkozóan, számszerűen is megadtuk.

A kapott eredmények is azt bizonyítják, hogy az optimális herbicid-dózisok megállapításához elengedhetetlen az adszorpciós folyamatok (talaj-típusonkénti) részletes elemzése.

Irodalom

- [1] BAILEY, G. W. et al.: Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 222–234. 1968.
- [2] BAILEY, G. W. & WHITE, J. L.: Factors influencing the adsorption and movement of pesticides in soil. *Residue Reviews*. **32**. 29–32. 1970.
- [3] BLADEL VAN, R. & MOREALE, A.: Adsorption of herbicide derived p-chloraniline residues in soils: A prediction equation. *J. Soil Sci.* **28**. 93–102. 1977.
- [4] GENUTCHEN VAN, M. TH. et al.: An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **38**. 29–35. 1974.
- [5] GREEN, R. E. & OBIEN, S. R.: Herbicide equilibrium in soils in relation to soil water content. *Weeds*. **17**. 514–519. 1969.
- [6] HANCE, R. J.: Soil organic matter and the adsorption and decomposition of the herbicides atrazine and linuron. *Soil Biol. Biochem.* **6**. 39–42. 1974.
- [7] HARRIS, C. I. & WARREN, G. F.: Adsorption and desorption of herbicides. *Weeds*. **12**. 120–126. 1964.
- [8] KAY, B. D. & ELRICK, D. E.: Adsorption and movement of lindane of soils. *Soil Sci.* **104**. 314–322. 1967.
- [9] LAFLEUR, K. S.: Fluometuron-soil-solvent interactions. *Soil. Sci.* **116**. 376–382. 1973.
- [10] LIU, L. C. et al.: Adsorption of ameryne and linuron by soils. *Weeds*. **18**. 470–474. 1970.
- [11] MATTSO, A. M. et al.: The triazine herbicides. *Residue Reviews*. **32**. 371–390. 1970.
- [12] MOREALE, A. & BLADEL VAN, R.: Influence of soil properties on adsorption of pesticide-derived aniline and p-chloraniline. *J. Soil Sci.* **27**. 1–10. 1976.
- [13] MUSTAFA, M. A. & GOMAR, Y.: Adsorption and desorption of diuron as a function of soil properties. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 561–563. 1972.
- [14] NEARPASS, D. C.: Adsorption interactions in soils between amitrole and s-triazine. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 64–68. 1971.
- [15] STEVENSON, F. J.: Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Envir. Qual.* **1**. 333–343. 1972.

- [16] SWANSON, R. A. & DUTT, G. R.: Chemical and physical process that effect atrazine and distribution in soil system. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **37**. 872–876. 1973.
- [17] TALBERT, R. E. & FLETCHALL, O. H.: The adsorption of some s-triazines in soils *Weeds*. **13**. 46–52. 1965.
- [18] WEBER, J. B.: Adsorption of s-triazines by montmorillonite as a function of pH and molecular structure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **34**. 401–404. 1970.
- [19] YARON, B. & SALTZMAN, S.: Influence of water and temperature on adsorption of parathion by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 583–586. 1972.

Érkezett: 1978. október 25.

Evaluation of the Adsorption of Herbicides in the Soil

G. FILEP, J. KÓNYA and A. KÁPOSZTÁSSY

University for Agricultural Sciences, Isotope Laboratory of the University "Kossuth Lajos" at Debrecen, and County Council at Nyíregyháza (Hungary)

Summary

The adsorption of herbicides with triazin- and urea-derivatives as agents was investigated on a chernozem soil, an alluvial meadow soil and on a brown forest soil with clay illuviation.

Evaluating the distribution quotient (k_d), as well as the isotherm equations of Freundlich and Langmuir it was stated, that the decrease of the herbicide content of the solution was a consequence of the adsorption-process only in the case of triazin-derivatives (Hungazin PK and Sencor). Using the two other herbicides the adsorption was of less importance and other effects (precipitation from the solution, or chemisorption on the surfaces) prevailed. As a consequence, the efficient herbicide content also decreased significantly.

The investigated herbicides were adsorbed to the least degree on the chernozem-soil, and to the highest extent on the brown forest soil. Consequently, the degree of adsorption was influenced mainly by the quality of the organic and mineral colloids because there were no great differences between the colloid contents and the pH values of the investigated soils. In the case of Hungazin PK and Sencor the differences in the adsorptive energies of the different soils are also given numerically.

The obtained results proved that a detailed analysis of the adsorptive processes of each soil type is indispensable when determining the optimal herbicide dose.

Marking: c_0 = dissolved herbicide concentration at the beginning, $\mu\text{g/ml}$; c_e = herbicide concentration in the equilibrium, $\mu\text{g/ml}$; a_e = quantity of herbicide bound by the unit of the adsorbent, $\mu\text{g/g}$; K_F and n' = constants of the Freundlich-isotherm for the adsorption process; K' and n' = constants of the Freundlich isotherm for the desorption process; K_L = constant of the Langmuir-isotherm; Q = possible maximum adsorption of the given concentration range, $\mu\text{g/g}$; E' = adsorptive energy in equation (10), cal/mole.

Table 1. Some characteristics of the investigated soils. (1) Marking of sample: Cs = chernozem soil; Ö = alluvial meadow soil; E = brown forest soil with clay illuviations. (2) Humus, %

Table 2. Characteristics of the used herbicides. (1) Name of the herbicide. (2) Name of the agent (in common use, and chemical). (3) Agent, %. (4) Solubility, mg/l.

Table 3. Equilibrium concentrations of different herbicides (ppm) and their distribution quotients (k_d). (1) Marking of the soil (see Table 1.).

Table 4. Constants of the Freundlich equation for the investigated soil-herbicide systems. (1) Marking of the soil (see Table 1.)

Table 5. Value of the constants of the Langmuir-equation in the investigated cases ($1/K_L$ = solubility of the adsorbed herbicide). (1) Marking of the soil (see Table 1.)

Table 6. Differences in the adsorptive energy (cal/mole) of the investigated soils in the case of Hungazin PK and Sencor. (1) Name of herbicide.

Table 7. Value of the desorption constants of the chernozem soil in the case of different herbicide saturations in the beginning*. (I) Desorption constants. * = I., II., III. = desorption curves of systems containing different quantities of adsorbed herbicides (Fig. 3.).

Fig. 1. Adsorption isotherms of some soil-herbicide systems. 1. Chernozem soil. 2. Alluvial meadow soil. 3. Brown forest soil.

Fig. 2. Equilibrium data represented according to the Langmuir-equation in the case of chernozem soil. H = Hungazin PK; S = Sencor; A = Afalon; M = Maloran.

Fig. 3. Desorption of the investigated herbicides in the case of the chernozem soil. I., II., III. = desorption isotherms of soils with different herbicide saturation.

Über die Adsorption von Herbiziden im Boden

G. FILEP, J. KÓNIA und A. KÁPOSZTÁSSY

Universität der Agrarwissenschaften zu Debrecen, Isotopen Laboratorium der Universität »Kossuth Lajos«, Debrecen und Komitatsrat, Nyíregyháza (Ungarn)

Zusammenfassung

In Modellversuchen auf einem Tschernosjom-, einem Alluvial-Wiesenboden, und einem braunen Waldboden mit Toneinwaschungen wurde die Adsorption von Triazin- und Harnstoff-Derivate enthaltenden Herbiziden untersucht.

Durch Auswertung der Verteilungsquotienten (k_d), sowie der Freundlich- und Langmuir-Isothermen wurde festgestellt, dass die Abnahme des Herbizidengehaltes in Lösungen nur bei den Triazinderivaten (Hungazin PK und Sencor) eine Folge des Adsorptionsvorganges ist. Bei Anwendung der beiden anderen Herbizide trat die Adsorption zurück und andere Vorgänge (z. B. Ausfällen aus der Lösung, Chemosorption an der Oberfläche, usw.) überwogen. Demzufolge sank der wirksame Herbizidengehalt ebenfalls bedeutend.

Die untersuchten Herbizide wurden am geringsten auf dem Tschernosjomboden, am meisten auf dem Waldboden adsorbiert. Dementsprechend wurde unter den gegebenen Bedingungen das Ausmass der Adsorption in erster Linie durch die Qualität der organischen und mineralischen Kolloide beeinflusst, da sowohl weder im Kolloidgehalt, noch im pH-Wert grosse Unterschiede zwischen den einzelnen Bodenarten bestanden. Die Energiedifferenzen der in den verschiedenen Böden zur Geltung gelangenden Adsorption wurden bei Hungazin PK und Sencor auch zahlenmässig angegeben.

Die erhaltenen Resultate beweisen auch, dass für die Bestimmung der optimalen Herbizidgaben eine ausführliche Ermittlung der Adsorptionsvorgänge (je nach Bodentypen) unumgänglich notwendig ist.

Bezeichnungen: c_0 = Anfangskonzentration des Herbizids, $\mu\text{g/ml}$; c_e = Gleichgewichtskonzentration des Herbizids, $\mu\text{g/ml}$; a_e = die durch die Einheitsmenge des Adsorbenten gebundene Herbizidmenge, $\mu\text{g/g}$; K_F und n = Adsorptionskonstanten nach Freundlich; K' und n' = Desorptionskonstanten nach Freundlich; K_L = Langmuir-Konstante; Q = die im gegebenen Konzentrationsbereich mögliche maximale Adsorption, $\mu\text{g/g}$; E' = Adsorptionsenergie in Gleichung (10), Kal/Mol .

Tab. 1. Einige Kennzahlen der Versuchsböden. (1) Bezeichnung der Probe: Cs = Tschernosjomboden; Ö = Alluvialer Wiesenboden; E = brauner Waldboden mit Toneinwaschungen. (2) Humus, %

Tab. 2. Kennwerte der angewendeten Herbizide. (1) Name des Herbizids. (2) Name des Wirkstoffes (im allgemeinen Gebrauch, und chemische Benennung). (3) Wirkstoff %, (4) Löslichkeit, mg/l .

Tab. 3. Gleichgewichtskonzentrationen (in ppm) und Verteilungsquotienten (k_d) der verschiedenen Herbizide. (1) Bezeichnung des Bodens (s. unter Tab. 1.).

Tab. 4. Konstanten der Freundlich'schen Gleichung für die untersuchten Boden-Herbizid-Systeme. (1) Bezeichnung des Bodens (s. unter Tab. 1.).

Tab. 5. Werte der Konstanten der Langmuir'schen Gleichung in den untersuchten Fällen ($1/K_L$ = Löslichkeit des adsorbierten Herbizides). (1) Bezeichnung des Bodens (s. unter Tab. 1.).

Tab. 6. Unterschiede in der Adsorptionsenergie (Kal/Mol) der untersuchten Böden auf Hungazin PK und Sencor bezogen. (I) Name des Herbizides.

Tab. 7. Wert der Desorptionskonstanten bei Tschernosjomboden, im Falle von verschiedenen Anfangs-Sättigungen des Herbizids*. (I) Desorptionskonstanten, * = I., II., III. = Desorptionskurven der verschiedene Mengen des Herbizides adsorbierten Systeme (Abb. 3.).

Abb. 1. Adsorptionsisothermen einiger Boden-Herbizid-Systeme. 1. Tschernosjomboden. 2. Alluvialer Wiesenboden. 3. Brauner Waldboden.

Abb. 2. Graphische Darstellung der Langmuir-Gleichung für Tschernosjomböden. H = Hungazin PK; S = Sencor; A = Afalon; M = Maloran.

Abb. 3. Desorption der untersuchten Herbizide auf Tschernosjomböden. I., II., III. = Desorptionsisothermen auf Böden von verschiedener Herbizidsättigung.

Адсорбция гербицидов в почве

Д. ФИЛЭП, И. КОНЯ и КАПОСТАШШИ, А.

Аграрный Университет, Дебрецен; Изотопная лаборатория Университета им. Л. Кошута, Дебрецен и Областной Совет, Ниредьхаза

Резюме

В модельных опытах на черноземе, луговой почве и иллиммеризованной бурой лесной почве изучали адсорбцию гербицидов с действующим началом производных триазина и мочевины.

По коэффициентам распределения (k_d), а также на основании изотермических уравнений Френдлиха и Лангмюра установили, что снижение содержания гербицида в растворе только для производных триазина (Хунгазин РК и Сенкор) объясняется его адсорбцией. При использовании двух других химикатов их адсорбция оттесняется на задний план и главенствующую роль получают другие процессы, например выпадение осадка из раствора или поверхностная хемосорбция. В результате этого эффективное содержание гербицида также значительно снижается.

Самую небольшую адсорбцию гербицидов наблюдали на черноземе, самую высокую — на бурой лесной почве. Значит, в данных условиях качество органических и минеральных коллоидов в первую очередь влияло на размер адсорбции определенного вещества, поскольку отдельные почвы значительно не различались ни по содержанию коллоидов, ни по величинам pH. Численно выразили разницы между энергией адсорбции, проявляющейся в различных почвах в отношении Хунгазина и Сенкора.

Полученные результаты подтверждают, что для определения оптимальных доз внесения гербицидов необходима всесторонняя оценка (по отдельным почвенным типам) процессов адсорбции.

Обозначения: c_0 = исходная концентрация растворенных гербицидов $\mu\text{г}/\text{мл}$; c_e = равновесная концентрация гербицидов $\mu\text{г}/\text{мл}$; c_e = количество гербицидов связанных единицей массы адсорбента $\mu\text{г}/\text{г}$; K_f и n = константы адсорбции, K' и n' = константы десорбции по Френдлих; K_L = константа Лангмюра; Q = возможная максимальная адсорбция в определенных пределах концентрации $\mu\text{г}/\text{г}$; E' = энергия адсорбции в уравнении (10), кал/моль.

Табл. 1. Некоторые свойства изученных почв. (1) Обозначение образца: Cs = чернозем; Ö = луговая аллювиальная почва; E = иллиммеризованная бурая лесная почва.

Табл. 2. Свойства изученных гербицидов. (1) Название гербицида. (2) Название действующего начала (бытовое, химическое). (3) действующее начало %. (4) Растворимость мг/г.

Табл. 3. Равновесные концентрации различных гербицидов (ппм) и коэффициенты распределения (k_d). (1) Обозначение почвы. (Cs, Ö, E. смотри в таблице 1.)

Табл. 4. Константы уравнения Френдлиха для систем изученных гербицидов. (1) Обозначение почвы. (Cs, Ö, E. смотри в таблице 1.)

Табл. 5. Числовые выражения констант в уравнении Лангмюра в данных исследованиях ($1/K_L$ = растворимость адсорбированного гербицида). (1) Обозначения почв Cs, Ö, E. смотри в таблице 1.

Табл. 6. Разницы между энергиями адсорбции (кал/моль) в изученных почвах в отношении Хунгазина и Сенкора. (1) Название гербицида.

Табл. 7. Числовое выражение констант десорбции для чернозема при начальной насыщенности почвы гербицидами.* (1) Константы десорбции. $\theta = I, II, III$. = десорбционные кривые систем, содержащих различное количество адсорбированных гербицидов (Рисунок 3).

Рис. 1. Адсорбционная изотерма некоторых систем почва-гербицид. 1. Чернозем. 2. Луговая аллювиальная почва. 3. Лесная почва.

Рис. 2. Графическое изображение показателей равновесного состояния по Лангмюру для чернозема. Н = Хугазин РК; S = Сенкор; А = Афалон; М = Малоран.

Рис. 3. Десорбция изученных гербицидов в черноземе. I, II, III. = десорбционные изотермы для почв в различной степени насыщенных гербицидами.