

阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为^{*}

陶庆会 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 本文研究了阿特拉津在几种水体沉积物中的吸附、解吸规律, 并进一步探讨了沉积物浓度、pH 值和离子强度对其吸附行为的影响. 结果表明, 不同沉积物对阿特拉津的吸附程度由沉积物本身的总有机碳、粘土矿物、阳离子交换容量、比表面积以及铁锰氧化物等理化特性综合作用的结果, 有机碳不是影响阿特拉津吸附的唯一重要因素. 连续吸附实验结果指出, 化合物的起始浓度愈大, 吸附时间愈长, 阿特拉津的最大吸附容量也愈大, 且在解吸过程中表现出一定的滞后性(即不可逆吸附). 沉积物浓度与其吸附量呈负相关; 溶液的 pH 值增大, 沉积物对阿特拉津吸附能力减弱; 离子强度愈大, 沉积物对阿特拉津吸附能力愈强.

关键词 阿特拉津, 沉积物, 吸附, 解吸.

阿特拉津在土壤和粉土壤中中的吸附性较差, 很容易随雨水和灌溉渗入地下, 从而造成地下水的污染. 阿特拉津可通过呼吸、食入或皮肤接触危害人类健康, 并已被证明是一种潜在致癌物和内分泌干扰物.

本文研究了阿特拉津在几种天然水体沉积物中的吸附/解吸行为, 同时还研究了沉积物浓度、pH 值和离子强度对阿特拉津吸附的影响, 以为沉积物质量评价和污染修复提供可靠的依据.

1 实验部分

1.1 沉积物理化参数的测定

沉积物样品于 2001 年 10 月采自河北省官厅水库 1003[#] 样点、沿河城、妫水河和洋河口; 样品经自然风干、混匀后, 筛选 $\leq 63\mu\text{m}$ 的部分用于吸附实验.

总有机碳 (TOC) 的测定用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化还原滴定法^[1]; 阳离子交换容量 (CEC) 的测定是先用 $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{SrCl}_2$ 饱和, 再用 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HCl}$ 取代法^[2]; 氮吸附法测定比表面积; 激光粒度分析仪测定沉积物粒级组成; 不同形态 Fe 和 Mn 的测定参见文献 [3], 测定结果如表 1 所示.

1.2 阿特拉津的分析

阿特拉津 (简称 AT, 又称莠去津) 标准品纯度为 100% (美国 Accustandard Inc.,

2003 年 3 月 19 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (项目编号: 20037010).

公司), 工业级纯度为 97.7% (无锡瑞泽农药有限公司), 白色粉末。

高效液相色谱仪 (10A, Japan, Shimadzu, Co.) 分析条件: C₁₈ 色谱柱 (安捷伦公司), 流动相甲醇/水 (85:15, V/V), 流速 1ml·min⁻¹, 柱温 40℃, 二极管阵列紫外检测器, 检测波长在 223nm 处。此条件下, AT 的线性范围为 0—250μmol·l⁻¹。

表 1 沉积物理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of sediments

沉积物 (样品来源)	有机碳含量/g·kg ⁻¹	pH 值	粒级百分含量/%			CEC/mmole·kg ⁻¹	比表面/m ² ·g ⁻¹
			粘粒	粉粒	沙粒		
SA(沿河城)	20.58	7.76	8	67	25	163.28	6.47
SB(妣水河)	12.8	7.8	14	67	19	149.5	10.59
SC(洋河口)	14.5	8	17	72	11	168.27	12.07
SD(1003#)	17.82	7.94	25	62	13	287.28	27.94

沉积物 (样品来源)	活性态 FeOOH 含量	无定形态 FeOOH 含量	Fe _T /Fe%	晶体 MnOOH 含量	Mn _T /Mn%
	(Fe%)	(Fe%)		(Mn%)	
SA(沿河城)	0.16	0.26	3.73	0.025	0.084
SB(妣水河)	0.2	0.34	4.03	0.032	0.088
SC(洋河口)	0.29	0.51	5.11	0.019	0.18
SD(1003#)	0.47	0.74	5.3	0.047	0.12

1.3 吸附/解吸实验

吸附实验 (振荡平衡法) 称取一系列重量为 1.0—4.0g 的沉积物样品, 置于 50ml 磨口三角瓶中, 然后加入 20ml 不同浓度的 AT 水溶液 (含 0.01mol·l⁻¹ CaCl₂ 和 0.02% NaN₃)。用 Parafilm 封口膜将其密封, 室温下振荡 (280r·min⁻¹)。定时取样, 在高速冷冻离心机上以 12000r·min⁻¹ 离心 30min; 上清液直接于 HPLC 测定。实验重复 2 次, 空白对照不加沉积物, 其它步骤与样品处理相同; 沉积物吸附 AT 的量为空白对照 (无沉积物) 与液相平衡浓度之差。

连续吸附/解吸实验 吸附实验操作同上, 吸附时间分别为 48h, 96h 和 240h。第一次吸附完成以后, 离心, 吸取 10ml 上清液用于 HPLC 测定, 再加入等体积、等起始浓度的 AT 新溶液, 搅拌混匀, 进行第二次吸附, 如此重复 3 次; 然后对上述连续吸附 3 次后的样品 (吸附时间分别为 96h 和 240h 的样品) 去除 10ml 上清液, 再用 10ml 0.01mol·l⁻¹ CaCl₂ 电解质溶液进行解吸, 振荡 24h 后, 将第一次解吸后的沉积物水溶液在 12000r·min⁻¹ 离心 30min, 取出 10ml 上清液, 用于 HPLC 测定; 再加入等体积电解质水溶液进行第二次解吸; 如此重复 4 次 (注: 连续吸附解吸实验的重复次数是以最终吸附量变化量相对较小为准)。

pH 值的调节 将 0.01mol·l⁻¹ CaCl₂ 溶液加入沉积物中, 用标准的 0.1mol·l⁻¹ 稀盐酸或氢氧化钠溶液将 pH 值调节至所需条件, 最后用 0.01mol·l⁻¹ CaCl₂ 将样品定容至一定刻度; 加入不同浓度、相同 pH 值的 AT 水溶液, 充分混合, 振荡 48h 后, 再一次测定 pH 值, 悬浊液高速离心, 上清液用于 HPLC 测定。

2 结果与讨论

2.1 阿特拉津吸附平衡时间的确定和吸附等温线

四种沉积物对阿特拉津在不同时间的吸附曲线如图 1 所示. 在一定的时间范围内, 随着接触时间的延长吸附量增加. 2—48h 内, 吸附速率较快, 当时间继续增加时, 吸附量已不再增加或增加很少. 与 48h 的吸附量相比, 吸附 96h 后, SA, SB, SC 和 SD 对 AT 的吸附量增率分别为 3.0%, 7.4%, 0.4% 和 0.5%, 快速吸附基本上在 48h 内完成, 本实验以 48h 作为吸附平衡时间.

AT 在四种沉积物上的吸附等温线如图 2 所示. 结果表明, AT 在四种沉积物上的吸附规律符合 Freundlich 方程, 相关系数 $r \geq 0.98$. SD 对 AT 吸附量最大, SB 对 AT 吸附量最小, SA 和 SC 则处于中间. 这主要是由于几种沉积物不同的理化特性所造成的. 由表 1 可知, SA 具有较高的有机碳含量, 而 SD 的总有机碳含量虽然略低, 但粘粒含量、比表面积、阳离子交换容量和铁锰氧化物含量均较高. 由此可见, 影响沉积物对 AT 吸附量大小不仅与沉积物的有机质含量有关, 还受其它因素的影响. 有机碳并不是决定 AT 吸附的唯一重要因素.

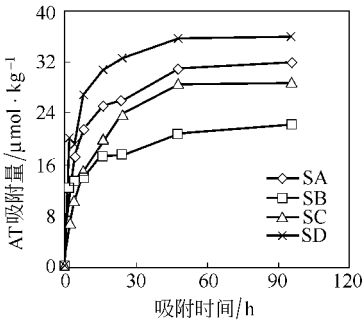


图 1 AT 在沉积物上不同时间的吸附曲线

Fig. 1 Sorption of atrazine by sediments at different contact time

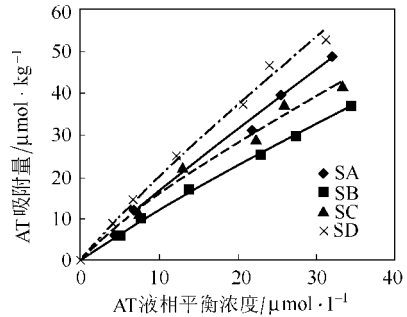


图 2 AT 在不同沉积物上的吸附等温线

Fig. 2 Atrazine adsorption isotherms on different sediments

2.2 阿特拉津的吸附/解吸

为了研究起始浓度对 AT 吸附容量的影响, 本实验选择了两种 AT 浓度 ($30 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 连续吸附 3 次 (每次吸附时间为 48h). 四种沉积物对 AT 的吸附情况如表 2 所示. 起始吸附时间分别选择 48h, 96h 和 240h, 并对 96h 和 240h 连续吸附的样品进行了 4 次连续解吸. 从表 2 可以看出, 连续吸附 48h 和 96h 对 AT 的最大吸附容量影响很小或没有影响, 但当吸附时间延长至 240h 时, 连续吸附 3 次后, SA, SB, SC 和 SD 的吸附量分别提高了 21.7%, 66.7%, 41.7% 和 47.6%. 在 48—96h 内, AT 主要以快速吸附为主; 当吸附至 240h 时, 快速吸附和慢速吸附同时进行, 且慢速吸附逐渐由次要作用上升为主要作用. 当慢速吸附发生时, AT 的解吸率也随之大大降低; 在快速吸附阶段, AT 和沉积物之间的结合相对较弱, 或只是表面接触, 所以在解吸时 AT 可以很快

从沉积物上脱离；而慢速吸附时，AT 和沉积物之间的结合则较为牢固和深层键合，使得其解吸难度较大。连续 4 次解吸后，AT 在沉积物相仍有很高的残存量，表现出解吸滞后性和吸附不可逆性。由此可见，沉积物类型、化合物起始浓度和吸附时间都会影响阿特拉津在沉积物上的最大吸附容量。

表 2 阿特拉津在沉积物上的连续吸附解吸

Table 2 Successive adsorption and desorption of atrazine on four sediments

沉积物	连续吸附解吸次数	AT 固相吸附量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$						
		起始浓度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$		连续吸附			不同吸附时间的连续解吸	
		30	50	48h	96h	240h	96h	240h
SA	1	33.8	51.7	51.7	57.4	57.3	81.4	96.6
	2	41.9	83.1	83.1	84.9	93.6	52.6	93.2
	3	43.7	83.9	83.9	81.4	100.9	52.1	93.4
	4	—	—	—	—	—	45.9	90.8
SB	1	24.1	41.3	41.3	37.7	51.1	48.5	78.2
	2	31.1	47.2	47.2	46.9	75.7	24	66.4
	3	34.7	44.3	44.3	49	79.7	23.1	61.5
	4	—	—	—	—	—	23.2	57.5
SC	1	28.9	46	46	48.7	54.1	59.7	79.9
	2	39.4	59.5	59.5	59.1	70.9	32.2	74
	3	39.6	60.1	60.1	60.3	85	31.7	74.7
	4	—	—	—	—	—	31.2	74.3
SD	1	38.9	54.5	54.5	63.1	65.9	83.3	102.4
	2	63.5	80.7	80.7	82	94.8	53.6	94.1
	3	65.3	79.3	79.3	84.3	120.7	51.9	91.1
	4	—	—	—	—	—	51.4	89.2

2.3 沉积物浓度对 AT 吸附的影响

选择 $0.05\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.1\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $0.2\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ 三种沉积物浓度梯度，探讨其对 AT 吸附规律的影响。如图 3 所示，结果表明，随着沉积物浓度的增大，AT 在沉积物上的吸附量有下降的趋势，即出现所谓固体浓度效应。当固体浓度增大时，部分吸附质由固相向液相转移。这部分物质（亦称为第三相）通常以溶解态、大分子或微粒的形式存在于溶液中，在离心过程中不能从液相中去除，因而使吸附在其上的目标化合物仍存留在溶液中；这部分物质在液相中的量很大程度上可能与固相的量成正比。有文献报道^[4]，随着沉积物浓度的增加，溶液的浊度和 TOC 含量在增加，并且，当离心速度增加至 $27100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ （通常为 $4000\text{—}5000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ）时，溶液的浊度相对减小，但仍随着固体浓度的增加呈略微上升的趋势。这一方面说明固体浓度的增加确实改变了溶液的组成，会有更多的微小颗粒存在于溶液中；另一方面说明即使极高速度的离心也不能从溶液中完全去除和分离一些微小颗粒，固体效应仍然存在。从图 3 中还可以看出，沉积物浓度为 $0.2\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时的吸附量比 $0.1\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时有所增加。这表明虽然沉积物浓度增加会提高溶液

中第三相的含量, 增加溶液中 AT 的量, 但沉积物本身总的 CEC, TOC 和铁锰氧化物含量也在增加, 从而增强了 AT 在沉积物上的吸附, 因而最后决定 AT 吸附量大小应是这几种因素共同作用的结果。

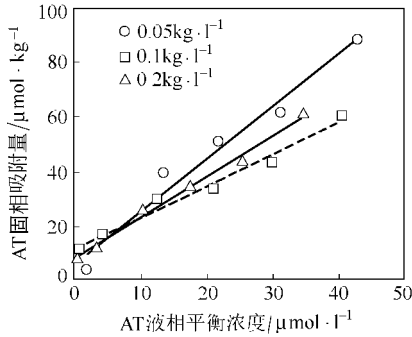


图3 沉积物浓度对 AT 吸附的影响

Fig. 3 Effect of solid concentration on the adsorption of atrazine

2.4 pH 值对 AT 吸附的影响

阿特拉津是一种弱碱性化合物, 在水中的溶解度随着 pH 值的增大而减小, 尤其在 pH2—4 时, 溶解度降低了约 1 倍, 随后溶解度基本上呈水平下降的趋势, 如图 4 所示. 对不同 pH 条件下阿特拉津在沉积物上的吸附研究表明, 随着溶液碱性的增强, AT 吸附量呈明显下降趋势 (图 5). 当溶液 pH 值接近其 pK_a (1.68) 时, AT 一半是以阳离子形态存在, 另一半则以分子形态存在于溶液中, 而 AT 的吸附主要是以质子化羧基团和分子态进行的, 有机阴离子吸附能力较弱, 此时 AT 的吸附量最大; 随着 pH 值的增加, 阳离子形态部分在减少, 因而吸附量也随之减少. 另外, pH 值的增加会导致沉积物有机质向水溶液中的释放, 所以沉积物对农药的吸附量也会减小.

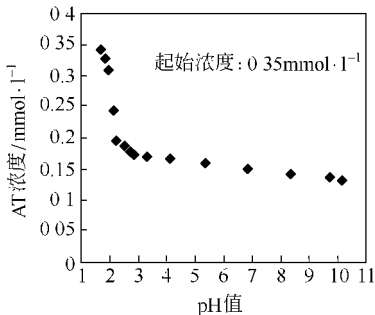


图4 pH 值对 AT 水溶解度的影响

Fig. 4 Effect of pH on the water solubility of atrazine

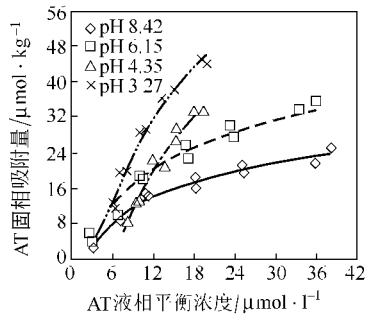


图5 pH 值对 AT 吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on atrazine adsorption

2.5 离子强度对 AT 在沉积物上吸附/解吸的影响

离子强度的大小会影响 AT 在沉积物上的吸附, 如图 6 所示. 离子强度增大, AT 在沉积物上的吸附量也增大; 且二价阳离子比单价阳离子更容易被沉积物吸附, 从而减弱沉积物表面的负电性, 减小对有机阴离子的排斥作用. 研究证明^[5], 离子强度减小, 有

有机物在海水中的总溶解度将增大；再者，由于离子强度的减小，沉积物中腐殖质向水中释放，导致沉积物的吸附能力降低，因而分配系数减小。

连续解吸实验表明（图 7），离子强度增大，沉积物对 AT 的结合能力增强，使得 AT 解吸率减小，滞后性较明显。比较三种解吸剂，可以得出以下结论：离子强度减小，沉积物对 AT 的吸附能力减弱，解吸率增大；同等离子强度条件下，pH 值愈大，解吸效率也愈大。

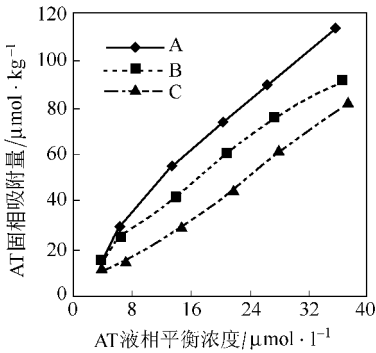


图 6 离子强度对 AT 吸附的影响

A. 0.1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ CaCl₂ B. 0.1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ NaCl
C. 0.01 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ CaCl₂

Fig. 6 Effect of ionic strength on atrazine adsorption

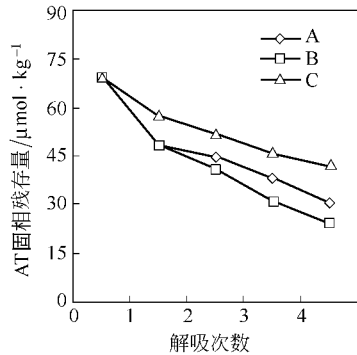


图 7 离子强度对阿特拉津解吸的影响

A. 0.01 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ NaCl, B. 0.01 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ NaOH
C. 0.01 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ CaCl₂

Fig. 7 Effect of ionic strength on the desorption of atrazine

3 结论

阿特拉津在沉积物上的吸附可分为两个过程，即快速吸附和慢吸附，其快速吸附基本上在 48h 内完成；当吸附时间延长至 240h 时，慢吸附则逐渐占据主要位置，与快速吸附相比，连续吸附 3 次后，SA, SB, SC 和 SD 的总吸附量分别提高了 21.7%，66.7%，41.7% 和 47.6%；这说明慢吸附在 AT 吸附过程中具有重要的作用。沉积物对阿特拉津的吸附量随着固体浓度的增加而减小，即所谓的固体浓度效应。随着溶液 pH 值的增大，阿特拉津在沉积物上的吸附减弱；AT 在沉积物上的吸附量随着溶液离子强度的减小而减小。

参 考 文 献

- [1] 国家环保局编, 水和废水监测分析方法. 第三版. 1989, 462-464
- [2] Matsue N, Wada K, A New Equilibrium Method for Cation Exchange Capacity Measurement. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1985, 49:574-578
- [3] WANG Fei-yue, CHEN Jing-sheng, Relation of Sediment Characteristics to Trace Metal Concentrations: A Statistical Study. *Wat. Res.*, 2000, 34(2):694-698
- [4] Thomas C V, Clifford P R et al., Effects of Solids Concentration on the Sorptive Partitioning of Hydrophobic Pollutants in Aquatic Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17:513-518
- [5] 李文森, 杨庆霖, 影响海水中矿物颗粒对石油烃吸附过程的因素研究, *海洋环境科学*, 1991, 10(2):42-45

STUDY ON THE SORPTION BEHAVIOR OF ATRAZINE BY NATURAL AQUATIC SEDIMENTS

TAO Qing-hui *TANG Hong-xiao*

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Quality, Research Center for Eco-Environmental Science,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

In this paper, adsorption and desorption of atrazine by four sediments were studied. Effects of solid concentration, pH value and ionic strength on the sorption of atrazine were also carried out using batch equilibrium experiments. The results show that the sorption of atrazine by sediments depends on the physical and chemical characteristics of sediments. The greater initial concentration of atrazine and the longer adsorption time, the larger adsorption capacity for atrazine. Furthermore, hysteresis phenomenon was observed during desorption processes. There exists negative relation between solid concentration and the amount of atrazine adsorption, as well as between pH and atrazine adsorption. However, the adsorption of atrazine by the sediment increases with ionic strength.

Keywords: atrazine, sediments, adsorption, desorption.