

两种染料与阿特拉津在沉积物上的竞争吸附

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: 通过批量吸附实验研究了两种染料对阿特拉津(AT)在天然水体沉积物上吸附的影响. 结果表明, 与对照相比, 刚果红(CR)和亚甲基蓝(MB)在实验浓度范围内均与 AT 发生竞争吸附, 分别使 AT 的吸附率降低了 14.29% 和 30.16%. 共存体系的溶液化学条件发生变化时, AT 的吸附有所不同. 当体系 pH 值和温度升高时, AT 的吸附量减小; 而离子强度的升高, 促使 AT 在沉积物上的吸附量增大.

关键词: 阿特拉津; 刚果红; 亚甲基蓝; 天然沉积物; 吸附

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2004)02-0129-05

Competitive adsorption between two kinds of dye compounds and atrazine on sediment. TAO Qing-hui, TANG Hong-xiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Quality, Research Center for Eco-Environment, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China). *China Environmental Science*, 2004,24(2): 129~133

Abstract: Through batch adsorption experiment, the effect of two kinds of dye compounds on the adsorption of atrazine (AT) on natural sediment was studied. In the range of experimental concentrations there existed the competitive adsorption between dyes and AT. Compared with free-dye system, Congo red (CR) and methylene blue (MB) decreased the adsorption percentage of AT 14.29% and 30.16%, respectively. The adsorption of AT was different a little, as the solution chemistry condition of the coexisting system changed. When the pH value and temperature of sediment/water system increased, the adsorption of AT decreased; but increased as the ionic strength increased.

Key words: atrazine; Congo red; methylene blue; natural sediment; adsorption

阿特拉津(AT)是一种中等极性的化合物农药,因其对饮用水资源的潜在威胁,美国环境保护局已将其列为可能的人类致癌物和内分泌干扰物. AT 在土壤和沉积物上的吸附行为影响其在环境中的迁移、转化和归宿. 影响吸附的因素有体系的溶解性有机碳、pH 值、离子强度、温度, 以及与其他有机或无机污染物的竞争吸附^[1-9].

随着中国的印刷、纺织等轻工业的不断发展,天然水体受染料等有毒有机污染物的污染日趋严重. 目前已有学者研究 AT 和染料单独在沉积物上的吸附规律和机制^[1,10,11], 但关于 AT 和染料共存体系在沉积物上的竞争吸附的研究还未见报道. 本实验以 2 种染料为代表, 研究其与 AT 共存时的竞争吸附; 同时通过改变共存体系的离子强度、pH 值和温度, 进一步探讨水质条件对染料和 AT 在沉积物上吸附的影响, 以为农药的污染治理和沉积物质量评价提供可靠的参考依据.

1 材料与方法

1.1 实验药品、试剂和仪器

阿特拉津(AT)分子量 215.69, 标准品纯度为 100% (美国 Accustandard Inc., 公司), 工业级药品纯度为 97.7% (无锡瑞泽农药有限公司), 白色粉末; 刚果红(CR), 阴离子染料, 分子量 650.73; 亚甲基蓝(MB), 阳离子染料, 分子量 284.29; 甲醇为一级色谱纯 (高效液相色谱专用, 天津四友生物技术有限公司). 仪器为恒温振荡器 (HZQ-C 空气浴振荡器), 高速冷冻离心机 (J2-HS, Beckman Co, USA), 高效液相色谱仪 (HPLC, 10A, Japan, Shimadzu Co.), 可见-紫外分光光度计 (U-3010 型, Hitachi Co., Japan), 总有机碳分析仪 (Apollo 9000, Tekman-Dohrmann Co., USA), 比表面分析仪 (ASAP

收稿日期: 2004-08-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20037010)

* 责任作者, 中国工程院院士, hxtang135@sina.com.cn

2000, Micromeritics Co., USA),激光粒度分析仪 (Mastersizer2000, United Kingdom Malvern Co.), 原子吸收光谱仪(Z-6100 型,Hitachi Co.,Japan),X-衍射光谱仪(D/max-2400, Rigaku, Japan).

1.2 沉积物的理化参数测定

沉积物样品于 2001 年 10 月采自河北省官厅水库下游的沿河城.经自然风干、混匀后,筛选

63 μm 的部分用于吸附实验.

样品总有机碳(TOC)的测定用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化还原滴定法^[12];阳离子交换容量(CEC)的测定是先用 0.01mol/L SrCl_2 饱和,再用 0.1mol/L HCl 取代法^[13];氮吸附法测定比表面积;激光粒度分析仪测定沉积物的质地组成;不同形态 Fe、Mn 的测定见文献^[14],测定结果如表 1 所示.

表 1 沉积物理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of the sediment

有机碳含量(g/kg)	质地组成(%)			pH 值	比表面积 (m^2/g)	CEC (mmol/kg)	活性态 FeOOH 含量(Fe%)	无定形态 FeOOH 含量(Fe%)	Fe_T (Fe%)	晶体 MnOOH 含量(Mn%)	Mn_T (Mn%)
	黏粒	粉粒	砂粒								
20.58	8	67	25	7.76	6.47	163.28	0.16	0.26	3.73	0.025	0.084

1.3 吸附实验(振荡平衡法)

称取一系列重量为 1.0g 的沉积物样品于 25mL 磨口三角瓶中,然后加入一定体积、不同浓度的 AT 水溶液(0~50 $\mu\text{mol/L}$,含 0.01mol/L CaCl_2 和 0.02% NaN_3).竞争吸附实验中加入一定浓度的染料,使其在溶液中最终浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$,吸附体系最终定容 20mL.用 Parafilm 封口膜将其密封,室温下振荡(280r/min)48h(预实验结果表明,48h 后快速吸附基本上可达到平衡).振荡吸附完毕后,在高速冷冻离心机以 12000r/min 的速率离心 30min;上清液经 0.45 μm 水系滤膜过滤后,用 HPLC 测定 AT 浓度,紫外-可见分光光度计测定染料浓度.实验重复 2 次,空白对照不加沉积物,其他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,如方程^[1]所示.

$$C_s = \frac{(CK - C_e) \cdot V}{W} \quad (1)$$

式中: C_s 为固相吸附量, $\mu\text{mol/kg}$; CK 为空白对照浓度, C_e 为液相平衡浓度, $\mu\text{mol/L}$; V 为溶液总体积,L; W 为固体质量,kg.

Freundlich 方程式:

$$C_s = K_f \cdot C_e^n \quad (2)$$

式中: K_f 和 n 为 Freundlich 方程的吸附系数和指

数,当 $n=1$ 时,表示化合物为线性吸附.吸附系数 K_f 还可通过沉积物有机碳含量 C_{org} 标准化,而得 K_{oc} :

$$K_{\text{oc}} = K_f / C_{\text{org}} \quad (3)$$

1.4 AT 的分析测定

HPLC 分析条件为 C_{18} 反相流动柱(4.6 \times 250mm,Agilent 公司),流动相甲醇/水[85:15(V/V)],流速 1mL/min,柱温 40 $^\circ\text{C}$,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 0~240 $\mu\text{mol/L}$,相关系数为 0.9983.

1.5 染料的测定

用紫外-可见分光光度计对两种染料进行定量分析,其中 CR 测定波长为 493nm,MB 测定波长为 663nm.

2 结果与讨论

2.1 染料对 AT 吸附等温线的影响

染料存在条件下,AT 在沉积物上的吸附等温线如图 1 所示,从图 1 可见,随着溶液中 AT 浓度的增大,农药在沉积物上的吸附量也呈不断增大的趋势.在染料存在的条件下,虽然 AT 吸附量亦随其浓度增加而增加,但其吸附能力已明显减弱,且 MB 对其吸附能力的减弱程度要明显大于 CR. AT 在 3 种情况下的吸附等温线均符合 Freundlich 方程($r^2 > 0.97$).

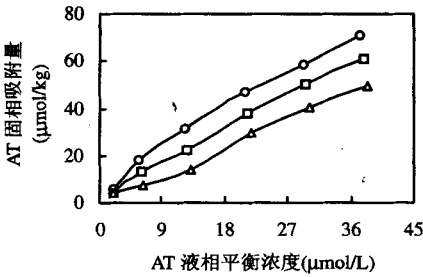


图 1 染料对 AT 吸附等温线的影响

Fig.1 Effect of dye compounds on the adsorption isotherm of atrazine

—○— AT —□— CR-AT —△— MB-AT

表 2 给出了 3 种不同条件下 AT 在沉积物上的吸附参数,一般认为 K_f 代表了吸附的强弱.由图 1 和表 2 可见,3 种不同条件下,AT 在沉积物上的吸附量差异较明显. K_f 值越大,说明 AT 在沉积物上的吸附能力越强.AT 单独吸附时的吸附量最大,与 CR 共存时次之,与 MB 共存时吸附量最小,染料的存在明显降低了 AT 的吸附量.由此可见,染料与 AT 在沉积物表面存在竞争吸附效应.由 K_{oc} 的计算结果(表 2)可以得出,AT 在沉积物上的吸附不仅受到沉积物表面憎水作用力的驱动,化合物官能团与沉积物之间特定的化学力以及带电化合物分子与荷电表面间的静电力也起到重要的作用.

表 2 染料存在时 AT 在沉积物上的吸附参数

Table 2 Sorption parameters of atrazine on the sediment in the presence of dye compounds

处理	K_f	n	r^2	K_{oc}
AT	3.738	0.8287	0.9919	181.4
CR-AT	2.009	0.9521	0.9946	97.55
MB-AT	1.669	0.9102	0.9795	81.01

2.2 离子强度对吸附的影响

实验研究了在 3 种不同离子强度(0.001,0.01 和 0.1mol/L $CaCl_2$)影响下 AT 与染料的竞争吸附效应.对染料单独吸附的影响结果表明,随着离子强度的增大,沉积物对 2 种染料的吸附趋势不同,CR 的吸附量逐渐升高,MB 的吸附量则有所

降低(数据未列出).由图 2 可见,虽然染料的吸附量变化趋势不同,但离子强度对 AT 的影响是一致的,均为离子强度增大 AT 吸附量呈增加趋势.当染料存在且离子强度较低时,可以更好地抑制 AT 在沉积物上的吸附.

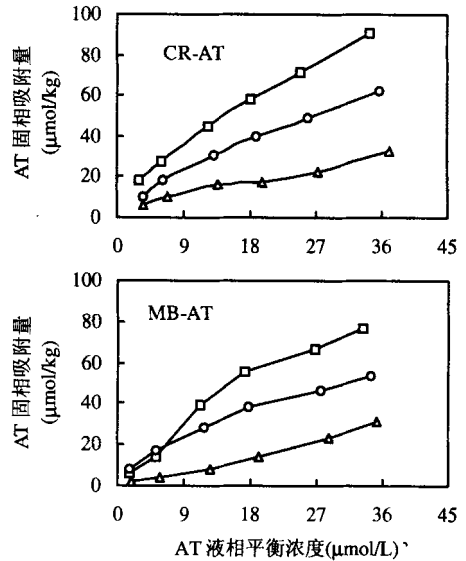


图 2 染料存在时离子强度对 AT 吸附的影响

Fig.2 Effect of ionic strength on the AT adsorption in the presence of dye compounds

—□— 0.1mol/L —○— 0.01mol/L —△— 0.001 mol/L

一般来说,沉积物表面常带有负电荷,溶液中的 Ca^{2+} 离子能够直接吸附在其表面上,从而降低沉积物表面的负电性,进而减弱阴离子型染料 CR 和负电荷表面的静电排斥作用;另外,溶液中的 CR 还可与 Ca^{2+} 形成带正电的配合物(RSO_3Ca^+),该配合物可以通过静电吸引或阳离子交换的方式吸附在沉积物表面.所以随着溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加,CR 在沉积物上的吸附量亦增大.MB 随着离子强度增加而在沉积物上吸附量减少,是由于 MB 与颗粒物表面发生阳离子交换的结果.电解质离子(Ca^{2+})在高浓度时会与阳离子型染料竞争沉积物表面的交换位而吸附在颗粒物上,导致 MB 吸附量减少.

AT 的溶解度随着离子强度的增加而减小;当离子强度减小时,沉积物腐殖质向水中释放,导