

纳米粘土矿物对阿特拉津的吸附-解吸特性研究

汪 玉, 司友斌

(安徽农业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230036)

摘 要:采用批量平衡实验,研究了纳米粘土矿物与原粘土矿物对除草剂阿特拉津的吸附解吸特性。结果表明,粘土矿物对阿特拉津的吸附-解吸均能用 Freundlich 方程很好地拟合。随着溶液中阿特拉津浓度的增加,粘土矿物对阿特拉津的吸附量增加;粘土矿物粒径越小,吸附量越大,纳米粘土矿物的吸附量显著大于原粘土矿物。粘土矿物对阿特拉津吸附量大小顺序为:纳米 SiO_2 >纳米蒙脱石>凹凸棒石>蒙脱石> SiO_2 。粘土矿物对阿特拉津的解吸表现出一定的滞后效应,即粘土矿物吸附的阿特拉津越多,解吸的越少。粘土矿物对阿特拉津的解吸率大小顺序为: SiO_2 >凹凸棒石>纳米蒙脱石>纳米 SiO_2 >蒙脱石。

关键词:纳米粘土矿物;阿特拉津;吸附解吸;滞后效应

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)01-0125-05

Adsorption and Desorption of Atrazine on Nanoscale Clay Minerals

WANG Yu, SI You-bin

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Adsorption and desorption of atrazine on clay minerals were studied using the batch equilibration technique. Adsorption isotherms of atrazine conformed to the Freundlich equation. Adsorption of atrazine on clay minerals increased with increasing concentration. The smaller the particle size of clay minerals, the more the adsorption of atrazine. The nanoscale clay minerals had higher adsorption capacity for atrazine than those of the corresponding clays. The adsorption capacity of clay minerals for atrazine followed the order nano- SiO_2 > nano-montmorillonite > attapulgite > montmorillonite > SiO_2 . Desorption studies were conducted by repeated replacement of 10 mL of the supernatant equilibrium solutions after adsorption, with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$. Desorption isotherms also conformed to Freundlich equation but K_f values was higher than that for adsorption and increased with increase in initially adsorbed concentration of atrazine. Desorption of atrazine showed significant hysteresis which was indicated by the higher adsorption slope ($1/n_{\text{ads}}$) compared to the desorption slope ($1/n_{\text{des}}$). The desorption rate followed the order SiO_2 > attapulgite > nano-montmorillonite > nano- SiO_2 > montmorillonite.

Keywords: nanoscale clay minerals; atrazine; adsorption and desorption; hysteresis

阿特拉津(Atrazine)是一种广泛使用的三嗪类除草剂,主要用于玉米、高粱、甘蔗、果树、苗圃、林地防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草,对某些多年生杂草也有一定的抑制作用^[1]。阿特拉津虽然是一种低毒选择性除草剂,但由于其在土壤中的半衰期长达 4~57 周,且土壤中的弱吸附使其具有较强的移动性,而阿

特拉津结构稳定,难以降解,长期暴露在受阿特拉津污染的环境中,势必对生物繁衍及人体健康产生不良的影响^[2-3]。

吸附是影响农药在土壤中迁移的最重要机制之一^[4]。粘土矿物比较廉价,且具有高化学、机械稳定性、多孔隙率、多种表面和结构、分散悬浮性、离子交换性、吸附性等特点,故用颗粒细小的粘土矿物及改性粘土矿物来吸附污染物已经成为人们研究的热点。由于粘土矿物的孔隙结构会影响其对污染物的吸附能力^[5],而且纳米粘土矿物具有独特的分散性,所以对于纳米型粘土矿物应该具有广阔的应用前景。本文选择土壤中大量存在的粘土矿物及其纳米级粘土矿物,

收稿日期:2008-04-17

基金项目:国家 863 计划(2006AA06Z356);国家 973 计划(2007CB936604);安徽省科技攻关计划(07010302212);安徽省优秀青年科技基金(06041082)

作者简介:汪 玉(1983—),女,硕士生,主要从事环境污染生物修复方面的研究。

通讯作者:司友斌 E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn

研究其对阿特拉津的吸附解吸特性。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验所用原粘土矿物为蒙脱石(用钠离子饱和)、 SiO_2 , 纳米粘土矿物为纳米钠基蒙脱石、纳米 SiO_2 以及凹凸棒石(凹凸棒石是一种具有纳米通道结构的天然的一维纳米结构矿物材料, 经超声分散即可成为纳米级的粘土^[9])。供试粘土矿物基本理化性状见表 1。

表 1 供试粘土矿物基本理化性状

Table 1 Physical and chemical properties of the tested clay minerals

粘土矿物	粒径/ μm	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	产地或供应商
蒙脱石	<2	245	江苏江宁
纳米蒙脱石	0.002	365	浙江三鼎科技有限公司
SiO_2	<2	200	江西省华得润精细化工厂
纳米 SiO_2	0.007	380	上海海逸科贸有限公司
凹凸棒石	<2	450	安徽明光

阿特拉津由安徽省化工研究院提供(纯度大于 95%)。

实验所用溶剂均为分析纯, 甲醇为色谱纯。

1.2 实验方法

分别称取蒙脱石、 SiO_2 、凹凸棒石、纳米蒙脱石、纳米 SiO_2 0.200 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 不同浓度的阿特拉津溶液(用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 作为支持电解质), 置于水浴振荡器上在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下振荡 24 h, 取出后在 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min, 准确移取上清液 10 mL, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行 HPLC 分析测定。由吸附前后溶液的浓度变化计算出不同类型粘土矿物对阿特拉津的吸附量^[7]。

上述吸附实验离心后的残渣分别加入 10 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 , 摇匀后在水浴振荡器上振荡 24 h, 取出在 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min, 分别移取上清液 10 mL 进行 HPLC 测定。此步骤重复操作 3 次, 即解吸 3 次。

1.3 HPLC 测定条件及数据处理

阿特拉津的测定采用 Agilent 1100 型高效液相色谱仪, 配可变波长紫外检测器和 HP 化学工作站。色谱操作条件^[8]: C18 Hypersil ODS 色谱柱 ($4.6 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$), 流动相为甲醇/水=85/15 (V/V), 流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 40°C , 紫外检测波长 226 nm, 进样量 $20 \mu\text{L}$ 。在该色谱条件下, 阿特拉津的保留时间为 4.1 min。

粘土矿物对阿特拉津的吸附-解吸, 采用 Freundlich 方程描述^[9]; 粘土矿物对阿特拉津解吸的滞后程度, 通过滞后系数(H)计算得出^[10]。

$$\lg C_s = 1/n \lg C_e + \lg K_f \quad (1)$$

$$H = (1/n_{\text{ads}}) / (1/n_{\text{des}}) \quad (2)$$

方程 (1) 中, C_s 为阿特拉津在粘土矿物上的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡液中阿特拉津浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_f 为吸附常数, $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$; $1/n$ 为吸附指数, 反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。在解吸方程中, 以 $K_{f,\text{des}}$ 代替 K_f 。方程 (2) 中, $1/n_{\text{ads}}$ 为吸附指数; $1/n_{\text{des}}$ 为解吸指数。

2 结果与讨论

2.1 粘土矿物对阿特拉津的吸附等温线

粘土矿物对阿特拉津的吸附等温线如图 1 所示, 吸附方程参数见表 2。在一定的浓度范围内, 平衡液中阿特拉津的浓度与吸附量具有良好的线性关系。实验数据表明, 纳米粘土矿物和原粘土对阿特拉津的吸附均符合 Freundlich 方程, 其相关系数 r 大于 0.96 (见表 2)。

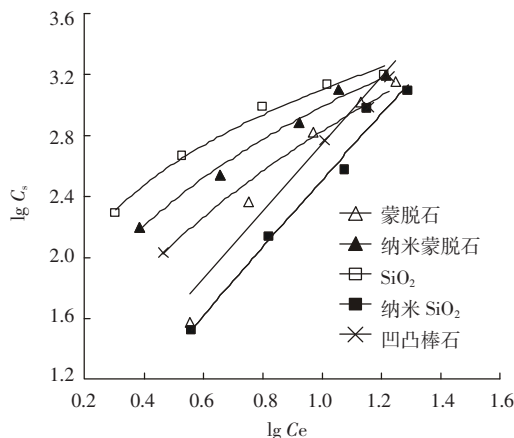


图 1 粘土矿物对阿特拉津的吸附等温线

Figure 1 The adsorption isotherm curves of atrazine on clay minerals

如图 1 和表 2 所示, 反映吸附作用强度的 $\lg K_f$ 值大小顺序为: 纳米 SiO_2 > 纳米蒙脱石 > 凹凸棒石 > 蒙脱石 > SiO_2 。纳米蒙脱石的吸附效果明显优于蒙脱石, 纳米 SiO_2 的吸附量显著大于普通 SiO_2 。粘土矿物以其巨大的表面积和带电性使其具有吸附性。纳米 SiO_2 具有极大的比表面积、表面多介孔结构和超强的吸附能力, 其粒径很小、表面能大、化学纯度高、分散性能好, 对阿特拉津具有极强的吸附效果。纳米蒙脱石是由纳米结构微小晶体组成的 2:1 型层状铝硅酸盐矿物, 由晶体构造特征可见纳米蒙脱石是典型的二维

纳米矿物材料。凹凸棒石是一种具有独特的层链状分子结构的含水富镁铝硅酸盐矿物, 纳米自组织孔结构^[11], 具有独特的分散性, 其对阿特拉津的吸附效果与普通的粘土矿物相比具有一定的优势。纳米粘土矿物的吸附效果均优于原粘土矿物, 说明粘土矿物对阿特拉津的吸附能力与粘土矿物的粒径有关。粒径越小, 比表面积越大, 粘土矿物的吸附能力越强。关于阿特拉津在粘土矿物上的吸附作用及其机理, 国内外已有一些研究。Sawhney 等发现 A1-蒙脱石吸附阿特拉津的量比 Ca-蒙脱石高很多; 粘土矿物通过阿特拉津三嗪环上高电负性 N 与可交换的水合阳离子的质子之间的氢键作用吸附阿特拉津^[12]。

表 2 阿特拉津在粘土矿物上吸附的 Freundlich 模型拟合参数

Table 2 The Freundlich parameters of atrazine adsorption on clay minerals

粘土矿物	$\lg K_f$	$1/n_{\text{ads}}$	r
蒙脱石	0.525	2.211	0.967
纳米蒙脱石	1.728	1.244	0.995
SiO ₂	0.288	2.211	0.990
纳米 SiO ₂	2.083	0.996	0.971
凹凸棒石	1.347	1.446	0.996

2.2 粘土矿物对阿特拉津的解吸等温线

粘土矿物对阿特拉津的解吸等温线如图 2~图 4 所示, 解吸方程参数见表 3。阿特拉津的浓度随着解吸次数的增加而逐渐减少, 解吸曲线比较平缓, 均符合 Freundlich 方程。阿特拉津初始浓度对解吸过程有较大影响, 随着初始浓度的增加, 解吸的作用强度 $\lg K_{f,\text{des}}$ 增加, 且增加幅度比较大。纳米粘土矿物的解吸作用强度 $\lg K_{f,\text{des}}$ 在同一阿特拉津初始浓度下均大于原粘土矿物的解吸作用强度 $\lg K_{f,\text{des}}$ (表 3)。

粘土矿物解吸量的高低能反映其稳定性, 稳定性越高, 实际修复效果越好^[13]。如图 5, 通过粘土矿物对阿特拉津解吸率的分析可以看出, 蒙脱石、纳米蒙脱石、SiO₂、纳米 SiO₂ 以及凹凸棒石对阿特拉津的平均解吸率分别为 8.58%、23.28%、44.32%、20.03%、33.44%, 其中蒙脱石、纳米蒙脱石、纳米 SiO₂ 以及凹凸棒石的解吸率均低于 35%, 说明其稳定性比较高。蒙脱石是 2:1 型层状粘土矿物, 不同交换性阳离子对蒙脱石所吸附农药的释放程度的影响是不同的^[14]。钠基蒙脱石吸附阿特拉津比较稳定, 农药少量地逐步放出, 而纳米钠基蒙脱石晶层间联系较松弛, 这可能是导致它的解吸率比蒙脱石要高的原因。本研究就纳米

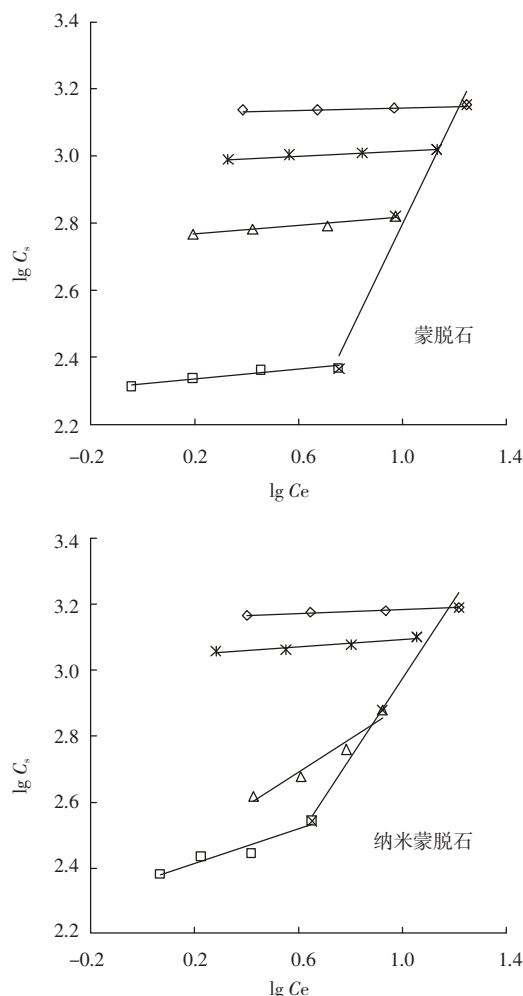


图 2 蒙脱石及纳米蒙脱石对阿特拉津的解吸等温线
Figure 2 Desorption isotherm of atrazine on montmorillonite and nano-montmorillonite

粘土矿物与原粘土矿物对阿特拉津的解吸进行比较, 从结果可以看出纳米粘土矿物的吸附能力强于一般的粘土矿物, 解吸率又低, 对污染环境的实际修复效果更好。

2.3 粘土矿物对阿特拉津解吸的滞后效应

比较阿特拉津在几种粘土矿物上的吸附以及解吸等温线可以发现, 解吸等温线和吸附等温线差异明显, 这种吸附与解吸等温线之间存在的差异定义为解吸等温线的滞后效应^[15]。为了进一步认识除草剂阿特拉津在吸附解吸过程中出现的滞后现象, 使研究结果具有可比性, 则须对滞后现象进行量化^[16]。

从表 2 和表 3 可以发现, 纳米粘土矿物以及原粘土矿物对阿特拉津的解吸作用强度 $\lg K_{f,\text{des}} >$ 吸附作用强度 $\lg K_{f,\text{ads}}$, 粘土矿物吸附阿特拉津量越多解吸越少, 说明其对阿特拉津的解吸具有一定的滞后效应。

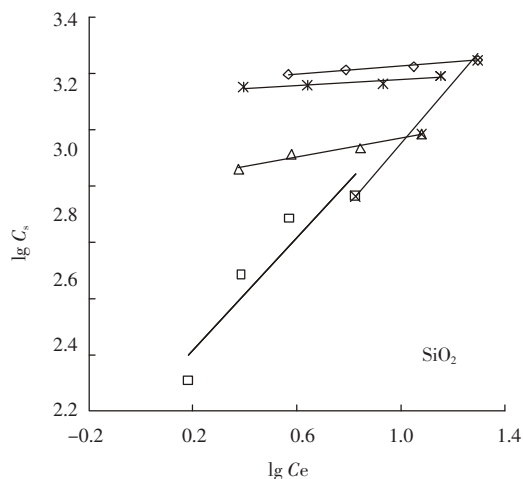
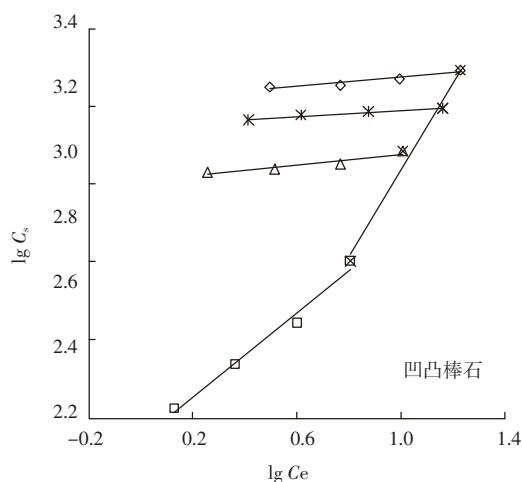
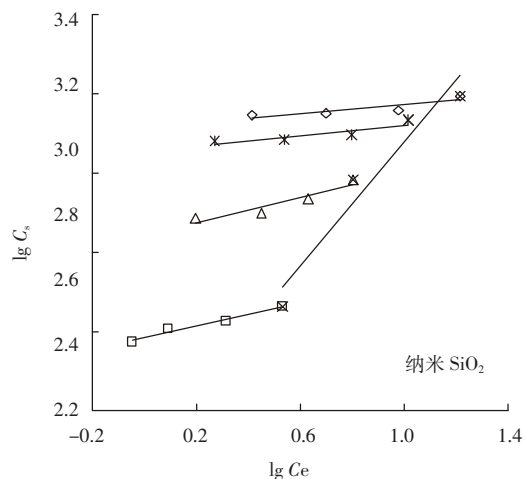
图 3 SiO_2 及纳米 SiO_2 对阿特拉津的解吸等温线Figure 3 Desorption isotherm of atrazine on SiO_2 and nano- SiO_2 

图 4 凹凸棒石对阿特拉津的解吸等温线

Figure 4 Desorption isotherm of atrazine on attapulgite

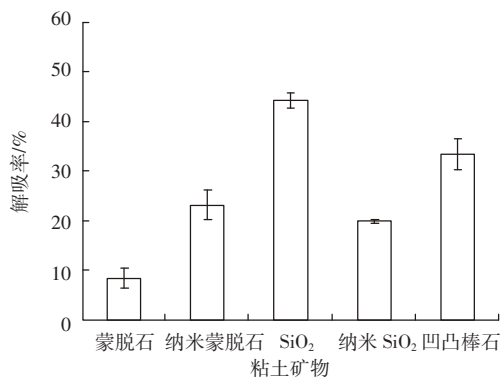


图 5 粘土矿物对阿特拉津解吸率

Figure 5 The desorption rates of atrazine on clays

粘土矿物对阿特拉津解吸方程指数 $1/n_{\text{des}} <$ 吸附指数 $1/n_{\text{ads}}$, 反映解吸速率明显慢于吸附的速率。粘土矿物对阿特拉津解吸的滞后系数 H 见表 3。滞后系数随着

表 3 阿特拉津在粘土矿物上解吸的 Freundlich 模型
拟合参数及滞后系数

Table 3 The fitted Freundlich parameters and hysteresis coefficient of atrazine desorption on clay minerals

	初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\lg K_{f, \text{des}}$	$1/\nu$	r	H
蒙脱石	8	2.321	0.073	0.939	30.36
	16	2.754	0.066	0.962	33.65
	24	2.981	0.036	0.987	62.27
	32	3.129	0.018	0.920	125.60
纳米蒙脱石	8	2.359	0.261	0.969	4.77
	16	2.383	0.509	0.978	2.44
	24	3.038	0.057	0.962	22.02
	32	3.157	0.028	0.974	44.60
SiO_2	8	0.632	2.012	0.943	1.10
	16	2.202	0.338	0.987	6.53
	24	2.849	0.099	0.880	22.35
	32	2.918	0.131	0.985	16.82
纳米 SiO_2	8	2.586	0.147	0.992	6.80
	16	2.843	0.158	0.932	6.30
	24	3.055	0.067	0.898	14.96
	32	3.114	0.058	0.860	17.27
凹凸棒石	8	1.290	1.087	0.991	1.33
	16	2.615	0.138	0.959	10.51
	24	2.899	0.076	0.982	18.92
	32	3.033	0.112	0.950	12.95

阿特拉津初始浓度的增加呈增大的趋势,说明滞后效应越来越明显。目前,关于农药在土壤或粘土矿物上解吸过程产生滞后效应的机理还不清楚。在我们实验中,造成滞后现象的主要原因则可能是粘土矿物对阿特拉津的不可逆吸附。

3 结论

(1)粘土矿物对阿特拉津的吸附实验表明,纳米钠基蒙脱石、纳米 SiO_2 、凹凸棒石等纳米粘土矿物对阿特拉津的吸附效果明显强于蒙脱石、 SiO_2 等原粘土矿物,粘土矿物粒径越小,吸附量越大,吸附效果越好。粘土矿物对阿特拉津的吸附符合 Freundlich 方程,相关系数 r 大于 0.96。

(2)粘土矿物对阿特拉津的解吸率大小顺序为: SiO_2 >凹凸棒石>纳米蒙脱石>纳米 SiO_2 >蒙脱石。纳米粘土矿物的吸附能力强于原粘土矿物,解吸率又低,对污染环境的实际修复效果更好。

(3)粘土矿物对阿特拉津的解吸作用强度 $\lg K_{f,des}$, > 吸附作用强度 $\lg K_{f,ads}$, 粘土矿物吸附阿特拉津量越多解吸越少,解吸方程指数 $1/n_{des}$ <吸附指数 $1/n_{ads}$,解吸速率明显慢于吸附的速率,说明粘土矿物对阿特拉津的解吸具有一定的滞后效应。滞后系数 H 随着阿特拉津初始浓度的增加呈增大的趋势,滞后效应越来越明显。

参考文献:

- [1] 刘爱菊,朱鲁生,王 军,等.除草剂阿特拉津的环境毒理研究进展[J].土壤与环境,2002,11(4):405-408.
LIU Ai-ju, ZHU Lu-sheng, WANG Jun, et al. Progress of study on the environmental toxicology of the herbicide atrazine[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(4): 405-408.
- [2] Wetzel L T, Luempert III L G, Breckenridge C B, et al. Chronic effects of atrazine on estrus and mammary tumor formation in female Sprague-Dawley and Fischer 344 rats[J]. *J Toxicol Environ Health*, 1994, 43: 169-182.
- [3] Friedmann A S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure[J]. *Reproductive Toxicology*, 2002, 16: 275-279.
- [4] Holttap, Siitari Kauppi M, Hakanen M, et al. Attempt to model laboratory scale diffusion and retardation data [J]. *J Contam Hydrol*, 2001, 47: 139-148.
- [5] 沈培友,徐晓燕,马毅杰.粘土矿物在环境修复中的研究进展[J].中国矿业,2004,13(1):47-50.
SHEN Pei-you, XU Xiao-yan, MA Yi-jie. Progress in research on contaminated environment Remediation of clay minerals[J]. *China Mining*, 2004, 13(1): 47-50.
- [6] 姚 超,李锦春,丁永红,等.纳米凹凸棒石表面硅烷偶联剂改性研究[J].非金属矿,2007,30(6):1-3.
YAO Chao, LI Jin-chun, DING Yong-hong, et al. Organic Surface Modification of Nano-Attapulgite with Silane Coupling Reagent [J]. *Non-Metallic Mines*, 2007, 30(6): 1-3.
- [7] Youbin SI, Jing ZHANG, Shenqiang WANG. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China [J]. *Geoderma*, 2006, 130: 66-67.
- [8] 范润珍. HPLC 法测定土壤中莠去津残留量方法的改进 [J]. 农药科学与管理, 2003, 24(11): 14-16.
FAN Run-zhen. The improvement of analytical method for atrazine residue in soil with HPLC [J]. *Pesticide Science and administration*, 2003, 24(11): 14-16.
- [9] 戴荣玲,章钢娅,宗良纲,等.有机粘土和粘土对 p,p'-DDE 的吸附/解吸研究[J].环境污染与防治,2007,29(2):85-94.
DAI Rong-ling, ZHANG Gang-ya, ZONG Liang-gang, et al. Adsorption and desorption of p,p'-DDE on natural and HDTMA modified clays [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2007, 29(2): 85-94.
- [10] Cox L, Koskinen W C, Yen P Y. Sorption desorption of imidacloprid and its metabolites in soils [J]. *J Agri Food Chem*, 1997, 45: 1468-1472.
- [11] 齐全珠,盛晓波,董寅生,等.凹凸棒石粘土悬浮液的悬浮性研究[J].化工时刊,2007,21(7):29-32.
QI Quan-zhu, SHENG Xiao-bo, DONG Yin-sheng, et al. Study on the suspension of attapulgite clay suspension liquid [J]. *Chemical Industry Times*, 2007, 21(7): 29-32.
- [12] Sawhney B L, Singh S S. Sorption of atrazine by Al- and Ca-saturated smectite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45(3): 333-338.
- [13] Mersie W, Seybold C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine on levy wetland soil [J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44, 1925-1929.
- [14] 高海英,杨仁斌,龚道新.蒙脱石的吸附行为及其环境意义[J].农业环境科学学报,2006,增刊(Z1):438-442.
GAO Hai-ying, YANG Ren-bin, GONG Dao-xin. Adsorption Behavior of Microorganisms and Environmental Significant [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006(Sup1): 438-442.
- [15] Barriuso E, Laird D A, Koskinen W C, et al. Atrazine desorption from smectites [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, 58: 1632-1638.
- [16] 邓建才,蒋 新,王 芳,等.潮土中阿特拉津解吸滞后特征[J].环境科学,2005,26(6):137-142.
DENG Jian-cai, JIANG Xin, WANG Fang, et al. Hysteretic Characteristics of Atrazine Desorption from Fluvo-Aquic Soil [J]. *Environmental Science*, 2005, 26(6): 137-142.