

共存污染物对阿特拉津在天然沉积物上吸附的影响

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: 实验研究了重金属和表面活性剂对阿特拉津在沉积物上吸附的影响. 结果表明, Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在低浓度时对阿特拉津吸附无影响或降低其吸附, 高浓度时则能明显或轻微促进其吸附. 在实验浓度范围内, 与对照相比, 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 抑制阿特拉津的吸附, 而 Sparr-20 则在低浓度时 ($\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$) 抑制阿特拉津的吸附, 高浓度时 ($> 1 \text{ mg L}^{-1}$) 促进其吸附.

关键词: 阿特拉津; 重金属; 表面活性剂; 沉积物; 吸附

Influences of co-existing pollutants on the sorption of atrazine by natural sediment

TAO Qinghui, TANG Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: In this study, a series of experiments were carried out to determine the influences of heavy metals and surfactants on the sorption of atrazine in sediment. The results showed that Cu^{2+} did not affect the adsorption of atrazine while Cd^{2+} decreased atrazine adsorption at lower concentrations. However at higher concentrations, Cu^{2+} could greatly and Cd^{2+} could slightly enhance the adsorptive capacity of atrazine, respectively. Over the range of surfactant concentrations examined, SDBS and CTAB decreased the adsorption of atrazine in comparison with the surfactant-free system, while Sparr-20 decreased the adsorption of atrazine at lower concentrations ($\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$) and enhanced adsorption at higher concentrations ($> 1 \text{ mg L}^{-1}$).

Key words: atrazine; heavy metals; surfactants; sediment; sorption

阿特拉津 (Atrazine, 简称 AT) 作为一种化学除草剂曾在许多国家广泛使用. 由于它是一种潜在致癌物和内分泌干扰物, 目前已被列为国际环境优先控制污染物, 使其应用受到限制. 吸附作用是有机农药进入土壤或水体沉积物后发生的一个重要过程. AT 在土壤和沉积物上的吸附程度除了受到化合物本身的憎水性, 土壤、沉积物中的胶体物质和有机质等影响外, 其它有机或无机污染物的存在也会影响农药在土壤和沉积物中的吸附行为^[1~5].

金属离子的存在是影响有机农药吸附的一个重要因素. 金属离子可通过络合、竞争吸附以及影响农药分子的离子化等作用进而影响农药的吸附. 因此, 研究金属离子对有机农药吸附的影响具有实际意义. 另外, 近年来, 表面活性剂的大量使用及其对环境产生的直接或间接影响已引起人们关注. 目前, 有关表面活性剂对憎水性有机污染物在土壤中吸附行为影响的研究已有很多报道^[6~8], 而关于表面活性剂对农药在沉积物上吸附的影响则报道很少.

本实验选择了具有代表性的 2 种重金属离子和 3 种表面活性剂, 研究它们对 AT 在沉积物

收稿日期: 2003-06-09; 修订日期: 2004-02-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (项目编号: 20037010)

作者简介: 陶庆会 (1976 —), 女, 博士研究生

上吸附的影响.

1 材料与方法

1.1 实验药品、试剂和仪器

AT: 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, 其基本性质详见表 1; 3 种表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和斯班 20 (Span-20) 均为分析纯, 它们分别代表阴离子、阳离子和非离子型, 其中 SDBS 和 CTAB 的临界胶束浓度分别为 433.5 mg L^{-1} 和 361.0 mg L^{-1} ; 甲醇: 一级色谱纯 (高效液相色谱专用, 天津四友生物医学技术有限公司); 恒温振荡器: HZQ-C 空气浴振荡器; 高速冷冻离心机: J2-HS, U. S. A., Beckman. Co.; 高效液相色谱仪 (HPLC): 10A, Japan, Shimadzu. Co.; 原子吸收光谱仪: Z-6100, Japan, Hitachi, Co.; X-衍射光谱仪: D/max-2400, Japan, Rigaku.

表 1 Atrazine 的基本性质
Table 1 Characteristics of atrazine

相对分子量	酸水解常数/ $p K_a$	正辛醇-水分配 系数/ K_{ow}	水溶解度/ (mg L^{-1})	固液分配系数 ^[9] $K_d/(\text{L kg}^{-1})$
216	1.68	2.63	33.0	1.54 ± 0.01

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 $\leq 63\text{ }\mu\text{m}$ 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^[10]; 阳离子交换容量 (CEC) 的测定是先用 $0.01\text{ mol L}^{-1}\text{ SrCl}_2$ 溶液平衡沉积物样品 (连续 5 次清洗, 离心), 使沉积物达到 Sr 饱和, 再用 $0.5\text{ mol L}^{-1}\text{ HCl}$ 取代残留在沉积物中的 Sr (1 次清洗, 离心), 用原子吸收测定被取代的 $\text{Sr}^{[11]}$; 氮吸附法测定比表面积; 激光粒度分析仪测定沉积物材质的组成; 不同形态 Fe、Mn 的测定见文献^[12], 测定结果如表 2 所示. 样品的 X-衍射分析图谱如图 1 所示.

表 2 沉积物理化性质
Table 2 Physical and chemical properties of the sediment

有机碳含量/ (g kg^{-1})	质地组成/%			pH 值 (1~2.5) ^a	比表面/($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)
	粘粒	粉粒	砂粒		
20.58	8	67	25	7.76	6.47
CEC /(mmol kg^{-1})	活性态 FeOOH 含量 ^b /%	无定形态 FeOOH 含量 ^b /%	Fe _T /%		晶体 MnOOH 含量 ^c /%
163.28	0.16	0.26	3.73		0.025
					Mn _T /%
					0.084

a: 土/水 = 1/2.5 (g mL^{-1}); b: 活性态 FeOOH 含量以 Fe 计; c: 晶体 MnOOH 含量以 Mn 计

1.3 吸附/解吸实验

称取一系列质量为 1.0 g 的沉积物样品于 50 mL 磨口三角瓶中, 加入一定体积 $0.1\text{ mol L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 溶液于沉积物中, 用标准的 0.1 mol L^{-1} 稀盐酸或氢氧化钠溶液将 pH 值调节至中性 ($\text{pH} = 7.0 \pm 0.5$); 经过多次调节, 待体系 pH 值稳定后, 再加入一定体积的 AT 水溶液和一

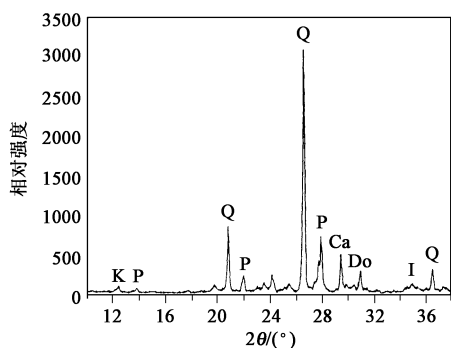


图1 沉积物 XRD 分析图谱
(Q为石英,K为高岭石,P为斜长石,
Ca为方解石,Do为白云石,I为伊利石)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the sediment (Quartz (Q), kaolinite (K), plagioclase (P), calcite (Ca), dolomite (Do), and illite (I) peaks are indicated)

定浓度的金属溶液(0.05、0.10和0.20 $\mu\text{mol L}^{-1}$)或表面活性剂溶液(1.0~20 mg L^{-1}),对照只加AT溶液,使最终溶液总体积为20 mL.吸附体系中AT实验浓度范围为0~50 mol L^{-1} , CaCl_2 最终浓度为0.01 mol L^{-1} 以及 NaN_3 含量为0.02%.用Parafilm封口膜将三角瓶密封,室温下在匀速振荡器上以280 g转速振荡48 h(预实验结果表明,48 h后快速吸附基本上可达到平衡).振荡吸附完毕后,在高速冷冻离心机上以12000 g转速离心30 min;取出10 mL上清液直接用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,如方程(1)所示.将上述离心过的样品取出10 mL上清液后,再加入等体积0.01 mol L^{-1} 的 CaCl_2 电解质溶液进行一次解吸;样品经振荡24 h后,离心,取上清液用HPLC测定.

$$C_s = \frac{(C_K - C_e) \times V}{W} \quad (1)$$

式中 C_s 为固相吸附量($\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_K 为空白对照浓度, C_e 为液相平衡浓度($\mu\text{mol L}^{-1}$), V 为溶液总体积(L), W 为固体质量(kg).

1.4 AT的分析测定

HPLC分析条件: C_{18} 色谱柱(安捷伦公司),流动相:甲醇/水(85:15, V/V),流速:1 mL min^{-1} ,柱温:40 $^{\circ}\text{C}$,二极管阵列紫外检测器,检测波长为223 nm.在此条件下,AT的最低检测限为1.04 $\mu\text{mol L}^{-1}$,测定方法回收率达到92.1%.原子吸收光谱仪对吸附后的样品测定结果表明,样品中金属含量低于最低检测限(1 $\mu\text{g L}^{-1}$),其在紫外条件下吸收微弱;另外,3种表面活性剂的紫外最大吸收波长均小于200 nm,所以体系中金属和表面活性剂对AT测定的影响均可忽略不计.

2 结果与讨论

2.1 重金属对AT吸附的影响

Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在天然水体中是普遍存在的,尤其在被污染地区,超标现象时有发生.本实验选取了3种金属浓度(0.05、0.10和0.20 $\mu\text{mol L}^{-1}$),研究其对AT在沉积物上吸附的影响.实验结果如图2所示.在实验浓度范围内, Cu^{2+} 在低浓度时对AT吸附几乎没有影响.但随着浓度的增加, Cu^{2+} 对AT吸附的促进作用显示出来.当 Cu^{2+} 浓度升至0.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 时,与对照相比(未加 Cu^{2+})AT的吸附量提高了约70%. Cd^{2+} 对AT吸附的影响则与 Cu^{2+} 有明显不同. Cd^{2+} 在低浓度时明显抑制AT的吸附,当浓度升至0.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 时,则对AT吸附没有影响或有轻微的促进作用.

对此可用双模理论来加以解释.双模式吸附理论(Dual Modes Model)^[13,14]认为,有机物在土壤或沉积物有机质上的吸附分为分配和孔隙填充两个过程.AT的 pK_a 为1.68,在供试沉积

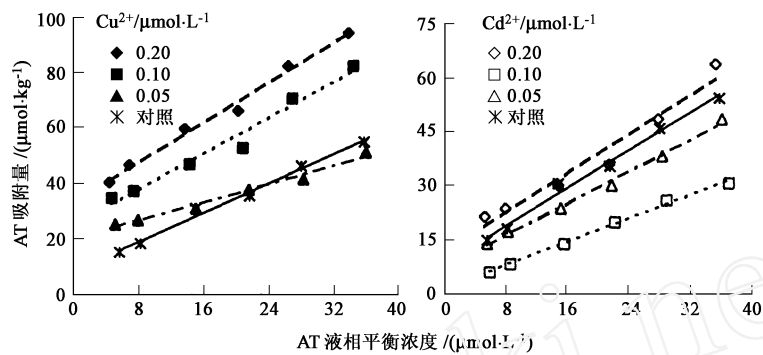


图2 重金属对 Atrazine 吸附的影响

Fig. 2 Effect of heavy metals on the adsorption of atrazine

物-吸附体系中主要以中性分子存在,而较少发生离解^[13]. AT 的分子形态一方面分配到溶解相中,另一方面键合到孔隙填充相上;由于 Cu^{2+} 的吸附较强,并随其浓度增加,使沉积物腐殖酸的聚合程度增加,微孔填充(表面吸附)增强,吸附非线性增强,使得 AT 吸附量随之增加.然而, Cd^{2+} 对 AT 吸附的影响规律性较差;由于 AT 主要以中性分子存在,可以预计主要是分子间力和氢键在吸附中起作用. Cd^{2+} 降低了 AT 在沉积物上的吸附,但不同浓度的 Cd^{2+} 对 AT 吸附的降低程度不同. 吸附体系中 Cd^{2+} 的存在可能会与 AT 发生络合反应,形成络合物,使得沉积物对 AT 和 Cd^{2+} 的吸附同时减弱(测定结果表明共存体系中两种物质在沉积物上的吸附量均减小). 随着 Cd^{2+} 浓度的增大,形成更多、更大的络合物,使得自由态 AT 分子数量减少,AT 吸附进一步降低. 当 Cd^{2+} 浓度增至 $0.2\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, Cd^{2+} 在与 AT 形成络合物的同时,还进一步促进沉积物腐植酸的聚合,表面吸附增强,使得沉积物对 AT 和 AT-Cd 络合物均具有一定的吸附作用;所以综合作用的结果导致 AT 的吸附量在此条件下有所增加.

解吸实验表明(见表 3),高浓度的 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 会明显或轻微抑制 AT 的解吸,而低浓度的金属离子则可以加快 AT 的解吸或没有明显影响;且随着 AT 起始浓度的增加,其解吸率亦呈增加的趋势.

表3 重金属对 Atrazine 解吸的影响(一次解吸)

Table 3 Effect of heavy metals on the desorption of atrazine (one step desorption)

AT 起始浓度 /($\mu\text{mol L}^{-1}$)	不同 Cu^{2+} 浓度下 AT 解吸率/%			不同 Cd^{2+} 浓度下 AT 解吸率/%			AT 解吸率/% 空白
	0.20 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.10 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.20 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.10 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$	
6.36	22.1	27.2	30.3	28.1	34.5	30.0	29.2
9.17	18.6	29.1	29.3	33.0	35.9	32.8	34.0
16.47	25.4	30.4	33.5	32.2	36.6	35.9	33.8
23.32	27.3	33.8	38.4	33.8	40.8	39.0	37.7
30.27	28.7	35.8	39.5	37.2	43.5	39.5	42.3
38.45	32.1	39.6	43.0	39.7	48.0	45.0	44.5

2.2 表面活性剂对 AT 吸附的影响

2.2.1 表面活性剂浓度对 AT 吸附的影响 3 种表面活性剂对 AT 吸附影响的实验结果见图 3. 在表面活性剂浓度较低时,不同离子类型的表面活性剂对 AT 吸附影响没有显著差异;而随着浓度的增加,表面活性剂离子类型的影响差异则显示出来,非离子型的 Spar-20 的影响效

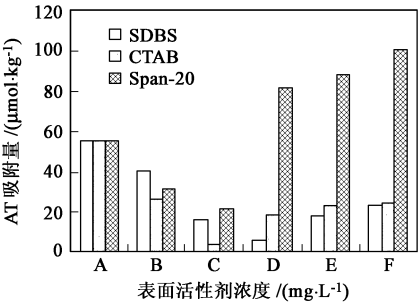


图3 表面活性剂浓度对 Atrazine 吸附的影响
(A:0 mg L⁻¹, B:0.1 mg L⁻¹, C:1.0 mg L⁻¹,
D:5.0 mg L⁻¹, E:10 mg L⁻¹, F:20 mg L⁻¹)

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

应明显不同于其它两种化合物.造成这种差异的原因主要是不同类型的表面活性剂在沉积物上吸附不同,从而引起了 AT 在溶液相和沉积物相间分配的不同^[7,8,15~17].在天然水环境中,大多数沉积物表面带有负电荷,所以阴离子型表面活性剂在沉积物上的吸附要远远小于非离子型和阳离子型表面活性剂;而被土壤或沉积物吸附的表面活性剂反过来又可吸附有机化合物,从而提高土壤或沉积物的吸附能力.同时,存在于溶液中的表面活性剂单体分子也可与 AT 结合,减少溶液中自由态 AT 分子的浓度,从而降低沉积物对 AT 的吸附量.因此,AT 在沉积物上的吸附程度将最终取决于这两种作用的相对大小.

2.2.2 表面活性剂对 AT 吸附等温线的影响

图 4 为表面活性剂存在条件下 AT 的吸附等温线.与未加表面活性剂的对照作比较,3 种表面活性剂在浓度 10 mg L⁻¹ 时,CTAB 和 SDBS 抑制 AT 的吸附,分别使 AT 吸附量减少了约 45 % 和 75 %;而 Span-20 则明显促进 AT 吸附,使 AT 吸附量增加了近一倍.当低于临界胶束浓度(简称 CMC)时,表面活性剂分子是以单体形式存在于体系中;此时,单体分子可以在一定程度上提高微溶化合物的溶解度,这种作用类似于水体中的溶解性有机质(Dissolved organic matter, 简称 DOM).所以 AT 可同时被溶液中和已吸附在沉积物上的表面活性剂单体吸附,最终吸附量大小是由这两种吸附共同作用的结果.因此,低浓度的阳离子表面活性剂存在时,AT 同时被溶液中 CTAB 单体分子和已吸附在沉积物上的 CTAB 吸附.本实验结果表明,两种作用的结果导致 AT 在沉积物上的吸附量减小. SDBS 使 AT 吸附减小主要是因为 AT 被溶液中表面活性剂单体分子吸附的结果. Span-20 本身可被沉积物强烈吸附,使得有更多的 AT 分子吸附在沉积物上,从而增强了 AT 的吸附.

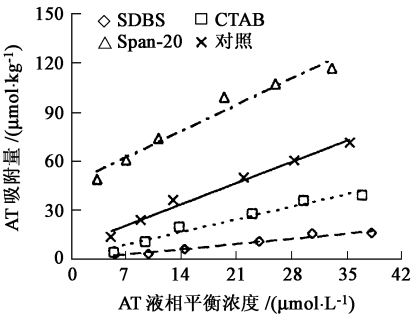


图4 表面活性剂对 AT 吸附等温线的影响
Fig. 4 Effect of surfactants on the adsorption isotherms of atrazine

表4 表面活性剂对 AT 解吸的影响(一次解吸)

Table 4 Effects of surfactants on atrazine desorption from the sediment at an initial concentration(one step desorption)

AT 起始浓度 /(μmol L ⁻¹)	不同表面活性剂(10 mg L ⁻¹) 下 AT 解吸率/%			
	SDBS	CTAB	Span-20	空白
5.88	44.9	40.9	25.1	32.6
10.33	45.6	41.2	25.9	34.4
15.05	46.4	44.8	26.0	35.7
24.61	50.0	44.4	26.3	33.6
31.54	50.6	45.8	27.9	40.0
39.33	52.7	48.9	28.4	41.1

对上述样品进行一次解吸的结果列于表 4,在 SDBS 和 CTAB 存在条件下,AT 的解吸率增加,而 Span-20 存在时则抑制了 AT 的解吸,且随着 AT 起始浓度的增加,解吸率也随之增加.

3 结论

有机农药阿特拉津(AT)在沉积物上的吸附受到重金属和表面活性剂存在的影响,且受影响程度与共存化合物的类型和浓度有

密切的关系. 研究表明, Cu^{2+} 在低浓度时对 AT 吸附没有影响, 高浓度时则可明显促进其吸附; 而 Cd^{2+} 在低浓度时显著降低 AT 吸附, 高浓度时对 AT 吸附影响很微弱; 3 种表面活性剂在低浓度时, 均降低 AT 在沉积物上的吸附; 当浓度增大时, 非离子型表面活性剂 Span-20 则显著促进了 AT 的吸附, 而其它两种化合物均使 AT 吸附量减少, 且阴离子型 SDBS 的作用强于阳离子型 CTAB.

参考文献:

- [1] Gao J P, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiner pond (Southern Germany). II: competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon [J]. *Wat Res*, 1998, 32(7): 2089—2094
- [2] Farenhorst A, Bowman B T. Competitive sorption of atrazine and metolachlor in soil [J]. *J Environ Sci Health*, 1998, B33(6): 671—682
- [3] McCarthy P M, Katz L E, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediment: 2. Multicomponent systems and competitive effects [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1524—1531
- [4] Tomas Uncabeylia, Shlomo Nir, Tamara Polubesova, Gora Rytwo, Esmeralda Mbrillo, Celia Maqueda. Adsorption-desorption of chlorthalodim on montmorillonite: Effect of clay aggregation and competitive adsorption with cadmium [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 864—869
- [5] 王 果. Cu^{2+} 对 3 种农药在 Ca-蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附的影响 [J]. *环境科学学报*, 1996, 16(1): 23—29
- [6] Iglesias-Jimenez E, Sanchez-Martin M J, Sanchez-Camazano M. Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants [J]. *Chemosphere*, 1996, 32(9): 1771—1782
- [7] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 832—838
- [8] Edwards D A, Liu Z, Luthy R G. Interactions between nonionic surfactant monomers, hydrophobic organic compounds and soil [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1992, 26: 147—158
- [9] Barriuso E, Baer U, Calvet R L. Organic chemicals in the environment: dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimethuron, atrazine, and carbetamide by soils [J]. *J Environ Qual*, 1992, 21: 359—367
- [10] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法, 第三版 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 462—464
- [11] Matsue N, Wada K. A new equilibrium method for cation exchange capacity measurement [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1985, 49: 574—578
- [12] Wang Fei Yue, Chen JingSheng. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study [J]. *Wat Res*, 2000, 34(2): 694—698
- [13] Xing B S, Pignatello J J, Gligiotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2432—2440
- [14] Xing B S, Pignatello J J. Competitive sorption between 1,3-dichlorobenzene or 2,4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 614—619
- [15] Hower W F. Adsorption of surfactants on montmorillonite [J]. *Clays Clay Miner*, 1970, 18: 97—105
- [16] Liu Z, Edwards D A, Luthy R G. Sorption of non-ionic surfactants onto soil [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1992, 26: 1337—1345
- [17] Murti G S R K, Vold V V, Mortland M L. Soil adsorption of linear alkylate sulfonate [J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1966, 30: 685—688