

doi:10.3799/dqkx.2012.038

# 铁氧化物对土壤解吸阿特拉津的影响

石 健, 孙金超, 周静珊, 丁建东\*

南通大学化学化工学院, 江苏南通 226019

**摘要:** 阿特拉津是一种典型的环境激素, 铁氧化物是土壤矿物质的主要成分之一, 研究铁氧化物对阿特拉津的吸附行为有助于深入了解环境激素在环境中的行为。在研究阿特拉津的污染土壤与铁氧化物的混合物对阿特拉津吸附与解吸作用机理的基础上, 通过采用不同配比的土壤与铁氧化物的混合物对农药阿特拉津进行解吸行为过程的模拟, 并改变解吸时间、温度、pH值等因素, 研究影响解吸行为的主要因素。结果表明: 温度、pH值、铁氧化物与土壤的不同配比等因素均会对阿特拉津的解吸作用产生不同程度的影响。混合物对阿特拉津的解吸一般在4 h左右便可达到动态平衡, 酸性或碱性环境以及适当的温度条件均会在一定程度上增强解吸作用, 且发现混合物比原土壤的解吸效果更明显。

**关键词:** 环境激素; 铁氧化物; 吸附/解吸; 污染控制; 环境工程。

**中图分类号:** X53

**文章编号:** 1000-2383(2012)02-0332-05

**收稿日期:** 2010-08-20

## Effect of Iron Oxide on the Desorption Characteristics of Atrazine in Soil

SHI Jian, SUN Jin-chao, ZHOU Jing-shan, DING Jian-dong\*

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China*

**Abstract:** Atrazine is a typical environmental hormone and iron oxide which is one of the major components in the soil minerals. Studying of iron oxide on the adsorption behavior of atrazine facilitates the understanding of acts of environmental hormones in the environment. In this paper, the effects of the atrazine polluted soil and mixture of iron oxides on the adsorption and desorption of atrazine is studied, and three different ratios of soil and a mixture of iron oxides on the atrazine desorption are investigated. In addition, the main factors are found by means of changing factors such as desorption time, temperature, and pH value. Results show that temperature, pH, ratio of iron oxides and soil all affect the desorption in different degrees. Dynamic equilibrium of the effect of the mixture on the desorption could be achieved in about 4 hours generally. Acid or alkaline environment and the appropriate temperature enhance the desorption, and the mixture obviously has better desorption effect than the original soil.

**Key words:** environmental hormone; iron oxide; adsorption/desorption; pollution control; environment engineering.

环境激素的研究被视为关系到人类子孙后代能否正常延续下去的问题, 是继臭氧层、温室效应之后, 又一重大的世界性环境问题。阿特拉津是典型的环境激素之一, 也是被广泛应用的化学除草剂, 易在土壤或沉积物中向下迁移而进入地下水, 从而造成地下水污染。阿特拉津在土壤中的吸附作用机理研究是其环境行为研究的重要组成部分, 土壤中的粘土矿物和腐殖质是对其起吸附作用的两类最主要活性组分。虽然与土壤有机质相比, 土壤矿物质对有机化合物的吸附相对较弱, 但很多研究发现, 土壤矿物

质对有机化合物也有一定的吸附作用, 尤其在有机质含量低的土壤中(如深层土壤), 土壤矿物质对疏水有机化合物的吸附作用就非常显著(林怡英等, 2008; 倪善芹等, 2009; 章英杰等, 2009)。

铁氧化物(如针铁矿、赤铁矿等)广泛存在于土壤中(尤其是热带和亚热带土壤), 它们自身的性质及其对土壤反应所起的作用和对层状矿物所产生的影响, 都是土壤化学、环境化学等领域的重要课题。土壤与其所含的铁氧化物对阿特拉津的吸附主要是物理变化过程, 并伴随有一定的化学吸附。在一定条

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No. 21177067); 江苏省自然科学基金重点项目(No. BK2010034); 南通大学自然科学基金项目(No. 09zy004)。

**作者简介:** 石健(1972-), 女, 博士, 副教授, 主要从事水污染治理及控制技术研究。\* **通讯作者:** 丁建东, E-mail: ding.jd@ntu.edu.cn

件下,吸附于混合物中的阿特拉津污染物又能被释放出来,产生新的污染(胡俊栋等,2010).

本文通过采用3种不同配比的土壤与铁氧化物的混合物对农药阿特拉津进行解吸行为过程的模拟实验,并改变解吸时间、温度、pH值等因素,研究影响阿特拉津解吸行为的条件.

## 1 实验材料和方法

### 1.1 阿特拉津及其测试方法

(1)实验用阿特拉津由吉化集团农药化工有限公司提供,分子式: $C_8H_{14}CN_5$ ,分子量215.69,为无色晶体,熔点 $173\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,蒸汽压 $40.00\text{ }\mu\text{Pa}$ ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),溶解度 $33\times 10^{-6}$ .阿特拉津是选择性内吸传导型苗前、苗后除草剂.

(2)选择高效液相色谱法测试阿特拉津含量,主要仪器为LC-20AV高效液相色谱仪(岛津SPD-20AV检测器、Shim-pack VP-ODS色谱柱( $150\text{ mm}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ ,内径 $4.6\text{ mm}$ ))、KD浓缩器;选取的色谱条件为:色谱柱C18;柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;流动相,甲醇:水=5:1(V:V);流动相流速 $0.9\text{ mL/min}$ ;检测波长 $254\text{ nm}$ ;进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$ .

### 1.2 土样

供试贫瘠土(有机质含量为 $0.1671\%$ )取自南通中南世纪城建筑工地,实验土样总量定为 $0.66\text{ g}$ ,由此配得3种不同比例的土壤与针铁矿的混合物,具体配比如下:

A. 贫瘠土:铁氧化物=1:1(贫瘠土 $0.33\text{ g}$ ,针铁矿 $0.33\text{ g}$ )

B. 贫瘠土:铁氧化物=3:1(贫瘠土 $0.495\text{ g}$ ,针铁矿 $0.165\text{ g}$ )

C. 贫瘠土:铁氧化物=5:1(贫瘠土 $0.55\text{ g}$ ,针铁矿 $0.11\text{ g}$ )

### 1.3 实验用铁氧化物

供试氧化物针铁矿( $\alpha\text{-FeOOH}$ )按以下方法合成:在 $0.17\text{ mol/L FeCl}_3$ 溶液中用 $2\text{ mol/L NaOH}$ 溶液调节pH为12,然后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下陈化12h,离心沉淀物经蒸馏水和乙醇洗涤,至 $\text{AgNO}_3$ 检测不出 $\text{Cl}^-$ ,风干.所得样品表面积为 $108.2\text{ m}^2/\text{g}$ ,电荷零点为8.25 ZPC,样品磨碎后过60目筛( $0.3\text{ mm}$ )后 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,置于干燥器中备用.

### 1.4 批量平衡法及pH值的调节

批量平衡法是将一定量土壤( $m$ )按一定比例加入已知浓度( $C_0$ )和体积( $V$ )的农药溶液中,充分振

荡直至两相达到平衡.将两相分开后,测定液相中农药平衡浓度,根据浓度差计算单位质量土壤吸附(解吸)农药的量( $S$ )(刘永红等,2006;Shareef *et al.*, 2006;Tsai *et al.*, 2006;吴宏海等,2008;王堃,2010).具体步骤如下:

在一组 $50\text{ mL}$ 锥型瓶中,加入 $0.66\text{ g}$ 纯贫瘠土、3种不同配比的贫瘠土与铁氧化物(铁氧化物和针铁矿)混合物和 $30.4\text{ mg/L}$ 阿特拉津,摇匀.密封静置 $24\text{ h}$ 待土壤吸附达到平衡.取出被污染的土壤或混合物放入 $50\text{ mL}$ 锥型瓶中,加入 $20\text{ mL}$ 蒸馏水.每隔一定时段取一个样,待稳定后取上清液分析水相农药浓度,并进行对比.分别改变吸附时间、吸附土样量、温度、pH值,隔一定时间取上清液分析水相农药浓度.其中pH值的调节过程如下:在锥型瓶中,加入具体实验所需的混合物和一定量的阿特拉津,摇匀,用适量硫酸调节pH至所需要的值,静置密封,进行吸附实验.

## 2 结果及讨论

一般来讲,解吸过程比吸附过程要难得多,并不是所有的被吸附物质都可以被解吸,即反应并不完全可逆,称为解吸“迟滞现象”,而且这种迟滞现象在土壤-农药相互作用中非常普遍.土壤是复合体系,包含腐殖质、胶体、氧化物和有机物等多种组分;其中阿特拉津易与土壤胶体形成配合物而不利于溶解到溶液中,尤其是阿特拉津通过物理或化学方式和土壤有机胶体形成结合态残留,更不容易被解吸.铁铝氧化物为可变电荷氧化物,对土壤中阿特拉津的解吸具有一定的贡献(郭平等,2009;金盛杨等,2010;孙丽蓉等,2010).

解吸实验在吸附的基础上进行,在不同浓度、温度、pH条件下分析土壤及添加有不同配比铝氧化物的土壤对阿特拉津的解吸情况.

### 2.1 不同配比条件下阿特拉津的释放动力学实验

阿特拉津释放动力学实验在温度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行,其他的实验条件如前所描述.由图1可以看出:纯贫瘠土和土壤与针铁矿的混合物在不同配比的情况下,解吸等温线基本符合传统Freundlich等温线.纯贫瘠土和混合物对阿特拉津的释放在 $0\sim 4\text{ h}$ 时,释放量随时间的变化明显,曲线上升明显,说明释放速度相对较快;在 $4\sim 8\text{ h}$ 时释放量变化曲线比较平缓,说明释放速度减缓.但整体情况看来,土壤与针铁矿的混合物解吸效果比纯贫瘠土好.不同

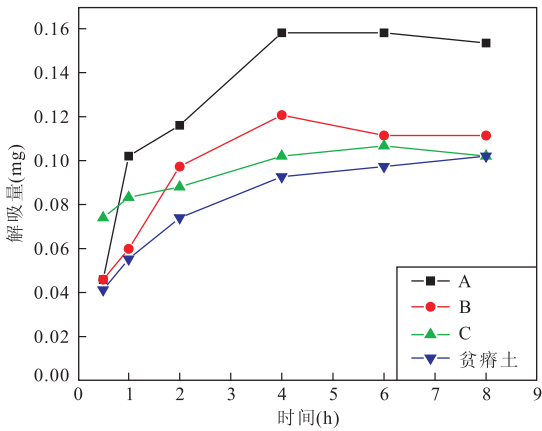


图 1 不同配比条件下液相中阿特拉津浓度随时间变化

Fig. 1 Atrazine concentration with time change under the conditions of different ratios of soil and goethite

配比的混合物间相比较, A 的解吸效果最好, B 次之, 最差是 C, 且与 B 相差不多。

针铁矿为可变电荷氧化物, 对土壤中阿特拉津的解吸具有一定的贡献, 由实验结果可知, 针铁矿所占比例越大, 混合物对阿特拉津的解吸效果越好。

## 2.2 土壤与针铁矿不同配比条件下不同温度的解吸影响实验

由图 2 可以看出, 土壤与针铁矿在不同配比的条件下, 随着温度的升高, 液相中阿特拉津的浓度增大。10~25 °C 时曲线较为平缓, 这个阶段的升温对解吸的效果不是很明显; 当温度高于 25 °C 时, 曲线变化较为明显, 释放量明显呈上升趋势; 在 25~45 °C 这一阶段, 温度的升高对解吸效果的影响更加显著, 45 °C 以后曲线慢慢趋于稳定。对不同配比的混合物进行比较发现, A 解吸效果最好, B 和 C 解吸

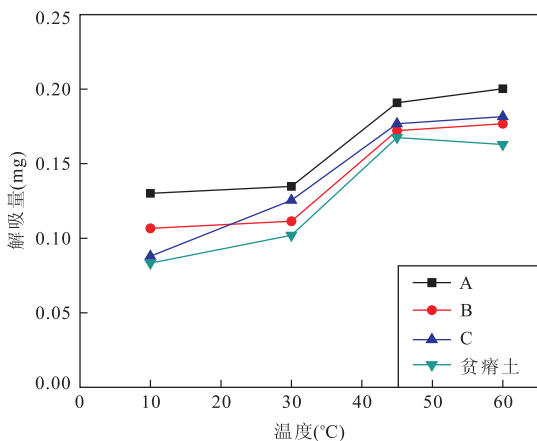


图 2 不同配比条件下液相中阿特拉津浓度随温度变化

Fig. 2 Atrazine concentration with temperature change under the conditions of different ratios of soil and goethite

效果基本相当。

吸附过程是一个放热过程, 温度的升高不利于吸附, 而有利于解吸。温度主要是改变了农药在水相中的溶解度, 因此温度升高有利于农药的释放。同时, 温度的升高促使部分阿特拉津与土壤胶体形成的配合物分解, 也有利于农药的释放。从实验结果来看, 在不同温度条件下土壤与针铁矿的混合物对阿特拉津的解吸效果均强于纯贫瘠土, 这意味着铁氧化物的存在有利于农药的脱附, 土壤中残留农药的移动性增强。

## 2.3 土壤与针铁矿不同配比条件下不同 pH 的解吸影响实验

由图 3 可以看出, 在土壤与针铁矿不同配比的情况下, 当 pH=2~4 时解吸效果较差, 且酸性越强, 效果越差; 当 pH=4~8 时, 溶液的曲线相对比较平稳; 当溶液 pH=8 或以上的碱性条件时, 解吸量明显增加, 且碱性越强, 效果越好。不同配比的混合物间相比较, A 解吸效果最好, 强酸性条件下 B 和 C 基本相当, pH=6 之后 B 的释放量略高于 C。

由于 pH 影响物质的存在状态, 进而可以改变物质之间的结合力而对释放产生影响。在酸性和碱性条件下, 针铁矿的表面电荷发生变化, 而表面电荷的数量和种类都会影响其对农药的解吸作用。同时在碱性条件下, 混合物表面官能团离解, 由于混合物表面带负电荷, 与趋于离子化而带负电荷的农药分子同性相斥, 增强了解吸效果。在整个过程中, 土壤与针铁矿的混合物对阿特拉津的解吸效果均高于纯贫瘠土, 这进一步说明铁氧化物的存在有利于农药的脱附, 增强了土壤中残留农药的移动性。

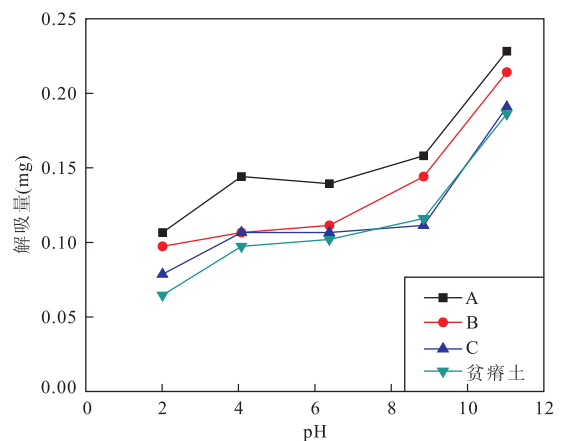


图 3 不同配比条件下液相中阿特拉津浓度随 pH 变化

Fig. 3 Atrazine concentration with pH change under the conditions of different ratios of soil and goethite

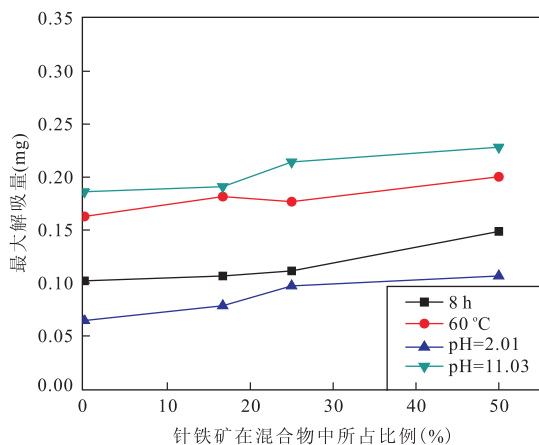


图4 不同比例针铁矿与最大解吸量关系变化

Fig. 4 Relations of goethite of different ratios and the largest proportion of desorption

## 2.4 铁氧化物占混合物的不同比例与不同条件下最大解吸量的关系曲线

由图4可以看出,针铁矿占不同比例的混合物在60℃和pH=11.03的碱性条件下,最大解吸量均比释放动力学实验的结果要大,而在pH=2.01的酸性条件下最大解吸量比释放动力学实验的结果要小.同时可以看出,针铁矿在混合物中所占的比例越大,最大解吸量的值就越大.因此可以得出,针铁矿在混合物中所占的量与最大解吸量成正比.

## 3 结论

(1)贫瘠土原土、贫瘠土和针铁矿的混合物对阿特拉津的解吸速度较快,一般在4h左右可以达到动态平衡,之后水相阿特拉津浓度增加缓慢,变化不大.(2)通过改变几个影响因素的条件,对贫瘠土和铁氧化物的混合物进行模拟解吸实验,根据实验数据发现温度、pH、混合物的配比对释放都有一定的影响.温度的升高有利于阿特拉津的释放.酸性和碱性溶液都会影响混合物对阿特拉津的解吸作用,在碱性溶液中解吸量显著增加.(3)铁氧化物为可变电荷氧化物,其表面电荷随影响因素的改变而改变,表面电荷的数量和种类会对吸附与解吸污染物产生重要影响,所以混合物解吸阿特拉津的效果和铁氧化物与贫瘠土的比例有重要的关系.铁氧化物在混合物中所占的比例越大,解吸释放出的阿特拉津量就越多,随着这个比例的减小,阿特拉津释放量的差别也相应减小.这一实验结果意味着铁氧化物的存在可以增加土壤中残留农药的可移动性,造成二次

富集并使形成二次污染源的可能性增加.

## References

- Guo, P., Chen, W. W., Xin, X., et al., 2009. Adsorption of pentachlorophenol on soil and its major components. *Environmental Pollution and Control*, 31(1): 65–73 (in Chinese with English abstract).
- Hu, J. D., Ju, L., Kou, X. M., et al., 2010. Transport and retention behaviors of magnetite nanoparticles under varying physical conditions in saturated porous media in the presence of NOM. *Journal of Agro-Environment Science*, 29(10): 2017–2024 (in Chinese with English abstract).
- Jin, S. Y., Wang, Y. J., Li, L. Z., et al., 2010. Comparison of degradation kinetics of 2, 4, 6-trichlorophenol using nanometer- and micrometer-sized Fe<sup>0</sup>. *China Environmental Science*, 30(1): 82–87 (in Chinese with English abstract).
- Lin, Y. Y., Wu, H. H., Zeng, D. C., et al., 2008. Experimental study of phenol adsorption on synthesized iron oxide minerals. *Mineral Petrol.*, 28(4): 24–29 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. H., Ye, F. B., Yue, X. L., et al., 2006. Adsorption of bensulfuron-methyl in oxides and soils. *Environmental Chemistry*, 25(6): 714–717 (in Chinese with English abstract).
- Ni, S. Q., Ju, Y. W., Hou, Q. L., et al., 2009. Contrast of the effects in the migration weathering process for the iron oxide in heavy metal element and the enrichment of heavy metal elements in carbonate rocks. *Progress in Natural Science*, 19(1): 61–68 (in Chinese).
- Shareef, A., Angove, M. J., Wells, J. D., et al., 2006. Sorption of bisphenol A, 17 $\alpha$ -ethynylestradiol and estrone to mineral surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(1): 62–69. doi:10.1016/j.jcis.2005.10.039
- Sun, L. R., Wang, X. G., Gao, X., 2010. Contribution of organic matter and iron oxides to adsorption of Cd<sup>2+</sup> on paddy soils. *Journay of Henan Agricultural Science*, (4): 57–61 (in Chinese with English abstract).
- Tsai, W. T., Hsu, H. C., Su, T. Y., et al., 2006. Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 513–519. doi:10.1016/j.jcis.2006.02.034
- Wang, K., 2010. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> on iron oxides experiments. *Guizhou Chemical Industry*, 35(3): 37–39 (in Chinese with English abstract).
- Wu, H. H., Lin, Y. Y., Wu, J. Y., et al., 2008. A preliminary study of surface adsorption of iron oxide minerals for

phenol and DOM. *Earth Science Frontiers*, 15(6): 133–141 (in Chinese with English abstract).

Zhang, Y. J., Feng, X. G., Liang, J. F., et al., 2009. Adsorption behavior of Am(III) on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 31(1): 10–15 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

郭平, 陈薇薇, 辛星, 等, 2009. 土壤及其主要化学组分对五氯酚吸附特征研究. *环境污染与防治*, 31(1): 65–73.

胡俊栋, 鞠莉, 寇小明, 等, 2010. 几种物理因素对四氧化三铁纳米颗粒在有机质存在条件下的饱和多孔介质中迁移滞留行为的影响. *农业环境科学学报*, 29(10): 2017–2024.

金盛杨, 王玉军, 李连祯, 等, 2010. 纳米与微米级零价铁降解 2,4,6-三氯酚动力学比较. *中国环境科学*, 30(1): 82–87.

林怡英, 吴宏海, 曾丁才, 等, 2008. 合成铁氧化物矿物对苯酚的吸附实验研究. *矿物岩石*, 28(4): 24–29.

刘永红, 叶发兵, 岳霞丽, 等, 2006. 铁、铝氧化物和土壤对苯喹磺隆的吸附. *环境化学*, 25(6): 714–717.

倪善芹, 琚宜文, 侯泉林, 等, 2009. 铁氧化物在重金属元素迁移风化过程中的作用对比及碳酸盐岩中重金属元素的富集. *自然科学进展*, 19(1): 61–68.

孙丽蓉, 王旭刚, 高翔, 2010. 有机质和铁氧化物对水稻土吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的贡献. *河南农业科学*, 4: 57–61.

王堃, 2010. 铁氧化物对重金属镉的吸附效果试验研究. *贵州化工*, 35(3): 37–39.

吴宏海, 林怡英, 吴嘉怡, 等, 2008. 铁氧化物矿物对苯酚和溶解性有机质表面吸附的初步研究. *地学前缘*, 15(6): 133–141.

章英杰, 冯孝贵, 梁俊福, 等, 2009. Am(III) 在铁氧化物上的吸附行为. *核化学与放射化学*, 31(1): 10–15.