

颗粒物对乐果的吸附特征

杨宏伟, 庄晓娟

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要:研究了颗粒物(内蒙古土壤 Y2、Y3、Y4 和黄河水体表层沉积物 Y1)对有机磷农药乐果的吸附规律, 观察了颗粒物的性质如有机质、粘粒、CEC(阳离子交换量)和离子强度等因素对吸附行为的影响。结果表明, 内蒙古 4 种颗粒物对乐果的吸附过程可用 Freundlich 等温式描述, 吸附常数在 $1.484\ 8\sim 1.955\ 0\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间; 影响颗粒物对乐果吸附的主要因素是 CEC、离子强度和有机质, 颗粒物对乐果的吸附量与颗粒物的 CEC 有着极显著的正相关关系, 相关系数为 $0.981\ 2$, $P<0.01$; 随着离子强度的降低, 4 种颗粒物对乐果的吸附量增大; 除黄河水体表层沉积物 Y1 外, 颗粒物的有机质含量越高, 对乐果的吸附能力就越强。

关键词:乐果; 吸附; 颗粒物

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)01-0171-05

Adsorption Characteristics of Rogor on the Particulates

YANG Hong-wei, ZHUANG Xiao-juan

(Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

Abstract: Adsorption of Rogor on the particulates (The soil of Inner Mongolia Y2, Y3, Y4 and the Surface sediment of Yellow River Y1) was studied and the influence factors of the particulates, such as organic matters, granule of viscosity, CEC (cationic exchange capacity) and ionic strength on adsorption, were observed. The results showed that adsorption process of Rogor on the above discussed four particulates of Inner Mongolia could be described with Freundlich isotherm, of which the adsorption coefficient ranged between $1.484\ 8\sim 1.955\ 0\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$; the adsorption of Rogor on the particulates was effected by the CEC, ionic strength and organic matter, of particulates, and there was remarkable positive correlation between Q and CEC of the particulates (Y1~Y4) ($R^2=0.981\ 2$, $P<0.01$); Additionally, with decrease in ionic strength, the adsorption percentage gradually increased; Besides the Surface sediment of Yellow River Y1, the adsorptive capacity was strengthened with increasing content of organic matters of the particulates. Although the content of organic matters Y1 was only 1.21%, but the smaller than $63\ \mu\text{m}$ of the particulate size was more than 80% of this section of surface sediment. Compared to Y2 and Y3, the particle size of Y1 was smaller, with the bigger surface area, adsorption position and activated characteristic year to year occupied in the water body, therefore, which had a higher adsorption capacity.

Keywords: Rogor; adsorption; particulate

由于有机磷农药的残留性、生物富集性, 导致使用过该类农药的土壤和农作物中有残留, 并且通过地表径流污染水环境^[1-4]。有机磷农药乐果[O, O-二甲基-S-(N-甲胺基甲酰甲基)]二硫代磷酸酯,

$$\text{CH}_3\text{NHC(=O)CH}_2\text{SP(=S)(OCH}_3)_2$$
是一种低毒、高效、广谱的杀虫剂^[5], 广泛用于果树、茶树、油料、棉花和蔬菜的虫害防治。对于使用了乐果后的农作物和相关环境, 前人

做的工作^[6-8]主要集中在水果蔬菜中乐果残留量的检测, 对不同类型的颗粒物(土壤和河流水体沉积物)对乐果的吸附规律研究较少。黄河是世界上泥沙含量最高的河流, 也是受人类活动影响最大的河流之一, 流域内广泛分布着城市和农业区, 有较多的点/面源磷(包括使用过有机磷农药的土壤或农作物残留通过地表径流)输入^[9-10]。黄河喇嘛湾段属黄河上游, 含沙量年均 $1.57\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[2], 其表层沉积物具有粒径小($<63\ \mu\text{m}$)、表面积大的特点, 研究有机磷农药在该河段沉积物的吸附-解吸行为具有重要意义。

内蒙古地域辽阔而宽广, 土壤种类较多, 笔者结合内蒙古的特点选择了 4 种不同类型的颗粒物进行研究, 分别是内蒙古境内黄河喇嘛湾段表层沉积物,

收稿日期: 2010-06-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20467002)

作者简介: 杨宏伟(1961—), 女, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为有机污染物的去除与环境界面化学。

E-mail: nsdyhw@163.com

呼和浩特市南郊菜地,东胜南部农田和杭锦旗锡泥镇地表 10 m 以下的杭锦 2[#] 土。其中杭锦 2[#] 土是目前国内所发现陆相湖盆沉积形成巨厚层的富含稀土元素和稀有元素的土壤,已有科研机构对其进行了研究,结果表明,改性和加工后的杭锦 2[#] 土在处理化工和农药生产废水中有良好活性。

本文在研究颗粒物对乐果吸附的动力学特征基础上^[1],研究了在内蒙古干旱的气候条件下,不同类型的颗粒物对乐果的吸附特征,探讨了颗粒物的理化特性对吸附规律的影响,以及离子强度的改变对吸附规律的影响,为乐果的有效合理使用提供科学依据,这对保护生态环境具有重要和深远的意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

FA2004 型电子天平,pHs-3c 型数字式精密酸度计,SHA-B 型水浴恒温振荡器,LD-10 自动高速离心机,高压灭菌锅以及 722N 型分光光度计。

市售 40% 乐果乳剂、KH₂PO₄、K₂S₂O₈、钼酸铵和抗坏血酸均为分析纯。

1.2 颗粒物理化参数的测定

颗粒物样品的采集站位与概况见表 1。表中颗粒物理化参数的测定参见文献[12],分别测定了水土比为 5:1(V/V)时 pH 值、颗粒物的有机质(%)、粘粒和阳离子交换量。

1.3 乐果浓度的测定

将乐果乳剂分步稀释至所需浓度,取 50 mL 置于高压分解瓶中,加入氧化剂过二硫酸钾溶液,摇匀,瓶塞扎紧后放入高压灭菌锅加热,达到 120 ℃后,保持 30 min。冷却后取出,加入显色剂显色,采用磷钼蓝分光光度法测定其中磷浓度^[13-15]。

设置 5 个平行样,每批样品均作试剂空白,并从测定结果中扣除空白值。经标定,乐果含磷量为 6.517 0 g·L⁻¹,测定 5 次相对标准偏差为 1.8%,下限为 0.039 0 mg·L⁻¹,根据测得的含磷量计算相应乐果

的浓度。

1.4 吸附等温线的测定方法

称取 10.00 g 颗粒物样品于一系列碘量瓶中,分别加入一定浓度的乐果溶液 50 mL,密封后在 25 ℃ 时恒温振荡 24 h(根据动力学实验结果^[11]),离心分离(2 500 r·min⁻¹)10 min,然后取上清液按 1.3 的实验步骤进行。同时作 50 mL 水、颗粒物空白并减去空白值,得到液相乐果的平衡浓度 C_{eq} ,mg·L⁻¹,差减法计算出平衡时颗粒物对乐果的吸附量 Q ,mg·kg⁻¹:

$$Q = \frac{(C_0 - C_{eq})v}{w} \quad (1)$$

式中: C_0 为液相乐果的初始浓度,mg·L⁻¹; v 为液相体积,mL; w 为所加颗粒物的质量,g。

离子强度对吸附等温线影响的实验方法和步骤与吸附等温线的测定方法类似。

2 结果与分析

2.1 颗粒物对乐果的吸附等温线的测定

本文采用批量平衡法来研究上述各种颗粒物对乐果的吸附行为^[16],得到了吸附实验数据。由吸附实验数据绘制的吸附等温线见图 1。

2.2 颗粒物的理化性质对吸附量的影响

将颗粒物对乐果的吸附情况(图 1)与颗粒物的粘粒、有机质和 CEC(表 1)进行对比分析发现:粘粒对吸附量的影响没有规律;除黄河水体表层沉积物外,有机质对吸附量的影响呈正相关关系;阳离子交换量 CEC 与吸附量的相关性极其显著,其相关分析见图 2。

2.3 离子强度对吸附规律的影响

离子强度对吸附等温线影响见图 3。

3 讨论

3.1 颗粒物对乐果的等温吸附模型

对于表面物质不均一的吸附质(土壤或沉积物)来说,Freundlich 等温式方程式可以较好描述有机物

表 1 供试颗粒物(土壤或沉积物)的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested particulates(soil and sediment)

编号	采样地点	采样时间	pH	样品颜色	粘粒含量/g·kg ⁻¹	有机质含量/%	CEC/mmol·kg ⁻¹
Y1	39.8°N, 112.0°E 内蒙古喇嘛湾黄河大桥东	2008-06	8.28	黄褐色	901.52	1.21	114.74
Y2	40.8°N, 111.7°E 呼和浩特市东瓦窑乡	2008-06	8.02	黑褐色	260.16	2.80	114.11
Y3	39.8°N, 110°E 内蒙古东胜	2008-06	8.20	黄褐色	444.28	1.87	90.42
Y4	39.8°N, 108.7°E 内蒙古杭锦旗锡泥镇	由内蒙古师大杭锦 2 [#] 土研究所提供	8.33	砖红色	507.60	0.55	24.04

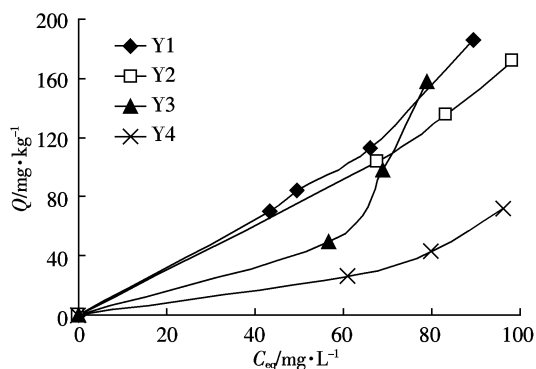


图1 乐果在颗粒物上的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherm curve of Rogor on the particulates

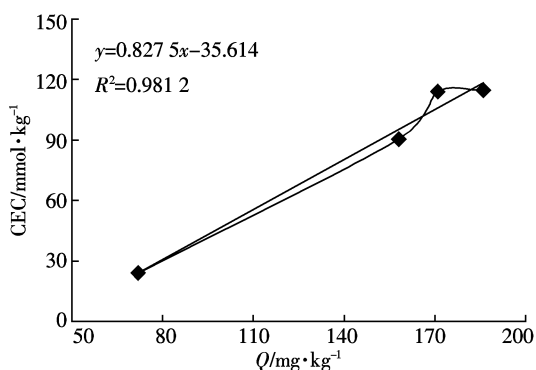


图2 颗粒物对乐果的吸附量与 CEC 的关系

Figure 2 Relationship between the Q of Rogor and the CEC on the particulates

在水-土体系中的吸附平衡。其表达式为:

$$Q = K_d C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$\ln Q = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \ln K_d \quad (3)$$

式中: K_d 为吸附常数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; $\frac{1}{n}$ 表示吸附的非线性程度^[16-17]。

用 Freundlich、Langmuir、BET 和线性等温方程式对吸附数据进行了拟合, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, 乐果在 Y1、Y3 上的吸附数据用 Freundlich 等温方程式拟合的 R 值总是大于用 BET、Langmuir 和线性方程回归的 R 值; 而在 Y2、Y4

上的吸附数据用 BET、Langmuir 和线性等温方程式进行拟合, 各式中 $1/B$ 、 $1/X_m C_n$ 和 B 项为负值, 显然不合理。这表明乐果在 4 种颗粒物上的等温吸附用 Freundlich 等温方程式描述相对合理, 吸附常数 K_d 在 $1.4848 \sim 1.9550 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 间, 变化不大。

3.2 颗粒物的理化性质对吸附量的影响

颗粒物的理化性质与吸附量进行线性相关分析发现, 吸附量与颗粒物的阳离子交换量 CEC 有着极显著的正相关关系, 相关系数为 0.9812, 如图 2 所示。颗粒物的 CEC 越大, 由图 1 可见吸附等温线在图中位置越高, 等温线的高低顺序与颗粒物 CEC 大小一致为 $Y1 > Y2 > Y3 > Y4$, 表明颗粒物的 CEC 越大, 对有机磷农药乐果的吸附能力就越强。

有机质中含有大量的活性官能团, 如羟基、羰基、酚羟基等, 几乎所有的有机农药分子都能与有机质生成氢键^[18]。由表 1 可见, 4 种颗粒物的有机质含量顺序是 $Y2 > Y3 > Y1 > Y4$, 除 Y1 外均与吸附等温线在图 1 中的位置高低顺序一致。虽然 Y1 的有机质含量较低, 仅为 1.21%, 但是 Y1-乐果等温线在图 1 中的位置最高, 这是由于黄河喇嘛湾段表层沉积物 Y1 的粒径小于 $63 \mu\text{m}$ 的颗粒物占 80% 以上, 远比 Y2 和 Y3 小得多, 具有表面积大、吸附位置多、常年处在水体中活性强的特点, 所以吸附能力强; 样品 Y2 取自呼和浩特南郊菜地, 是内蒙古最肥沃的土壤, 所以有机质含量最高; 样品 Y3 取自鄂尔多斯市东胜农田, 因为鄂尔多斯市境内地下有储量丰厚的能源矿产资源, 所以有机质含量较高, 但却不利于农作物生长; 样品 Y4 取自杭锦旗锡泥镇地表 10 m 以下的杭锦 2# 土, 所以有机质含量最低, 该颗粒物在实验 pH8.33 条件下, 吸附能力最弱。由此可见, 颗粒物的有机质是影响对乐果吸附能力的重要因素。

由图 1 可见, 颗粒物对乐果的吸附量随着乐果浓度的升高而增大, 吸附等温线呈非线性变化。Chattoraj 等认为^[19], 非线性等温线反映了颗粒物和乐果之间的作用主要通过分子间力。另外, 乐果分子中有极

表2 颗粒物对乐果吸附数据的等温方程拟合结果

Table 2 Fitting of adsorption data of different isotherm equations for Rogor on the particulates

编号	Freundlich 拟合结果			Langmuir 拟合结果			BET 拟合结果			线性拟合结果		
	K_d	$1/n$	R	$1/KB$	$1/B$	R	$(C_n-1)/X_m C_0 C_n$	$1/X_m C_n$	R	K	B	R
Y1	1.955 0	0.965 7	0.999 2	3.779 7	-0.611 7	0.973 2	1.111 8	-0.249 6	0.923 1	1.705 4	-0.863 6	0.999 2
Y2	1.676 7	0.939 2	0.966 5	6.270 3	-0.040 4	0.993 2	1.615 6	-0.407 0	0.992 4	1.693 6	-2.985 6	0.995 5
Y3	1.801 6	0.967 8	0.994 5	12.823 0	-0.130 2	0.992 7	3.301 8	-1.308 5	0.992 7	1.722 2	-11.493 0	0.897 3
Y4	1.484 8	0.707 3	0.993 6	19.694 0	-0.132 6	0.998 8	5.071 1	-1.332 1	0.998 7	0.674 6	-4.738 9	0.942 9

性基团,可与颗粒物中的有机质或矿物质形成氢键被吸附^[20]。

3.3 离子强度对吸附规律的影响

图3表明,随着离子强度的增大,颗粒物吸附乐果的量明显减小。这是由于在颗粒物表面矿物质除吸附离子型物质外,还与水分子发生偶极作用,它们几乎占据了剩余的全部位置,使乐果很难吸附在矿物质表面的吸附位上,从而使其与颗粒物表面作用力减小,在这种情况下提高离子强度使得电解质离子与乐果竞争表面活性,颗粒物表面对电解质离子存在专属吸附现象,从而导致颗粒物对乐果的吸附量在离子强度增加时明显减小。

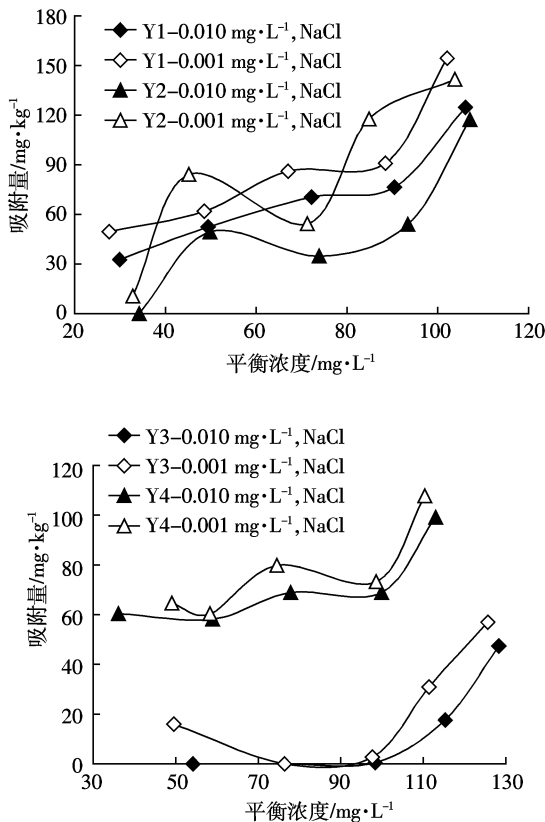


图3 不同离子强度条件下颗粒物对乐果的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherm of Rogor on the particulates in each ionic strength

4 结论

内蒙古4种颗粒物对乐果的吸附过程可用Freundlich等温式描述,分配常数 K_d 为1.484 8~1.955 0 mL·g⁻¹;等温吸附呈明显的非线性关系;通过研究发现,影响颗粒物对乐果吸附的主要因素是CEC、离子强度和有机质,它们是颗粒物对有机磷农药乐果的主要持留因素。研究结果对于乐果在该地区的合理使用具有

一定的指导意义,对于黄河水环境管理具有参考价值。

参考文献:

- [1] 尉元明,王静,乔艳君. 化肥、农药和地膜对甘肃省农业生态环境的影响[J]. 中国沙漠, 2005, 25(6): 957-963.
WEI Yuan-ming, WANG Jing, QIAO Yan-jun. Influence of chemical fertilizer, pesticide and plastic film on agricultural ecology environment in Gansu Province[J]. *Journal of Desert Research*, 2005, 25(6): 957-963.
- [2] 姚焕炬,杨志群,周丐州,等. 黄河兰州段沉积物对六六六的吸附解吸研究[J]. 人民黄河, 2009, 31(5): 53-56.
YAO Huan-ju, YANG Zhi-qun, ZHOU Gai-zhou, et al. HCHs adsorption/desorption on the sediments in Lanzhou section of Yellow River[J]. *Yellow River*, 2009, 31(5): 53-56.
- [3] 周岩梅,刘瑞霞,汤鸿霄. 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(2): 216-223.
ZHOU Yan-mei, LIU Rui-xia, TANG Hong-xiao. Influence of dissolved organic matter in sorption process of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(2): 216-223.
- [4] 贾成霞,潘纲,陈灏. 全氟辛烷磺酸盐在天然水体沉积物中的吸附-解吸行为[J]. 环境科学学报, 2006, 26(10): 1611-1617.
JIA Cheng-xia, PAN Gang, CHEN Hao. Sorption and desorption behavior of perfluorooctane sulfonate on the natural sediments [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(10): 1611-1617.
- [5] 农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京: 农业出版社, 1989: 198.
Institute of Examine Pesticides of Ministry of Agriculture. New write pesticides' manual[M]. Beijing: Agricultural Press, 1989: 198.
- [6] 全青. 夏季蔬菜中有机磷农药残留调查[J]. 农村生态环境(学报), 1994, 10(1): 62-64.
TONG Qing. Investigation of organic phosphorus pesticides residue in summer vegetables[J]. *Rural Environment (Journal)*, 1994, 10(1): 62-64.
- [7] 陈佳瀛,张晓红,张大弟. 乐果在环境水中消解和流失特性的研究[J]. 上海农学院学报, 1999, 17(1): 15-21.
CHEN Jia-ying, ZHANG Xiao-hong, ZHANG Da-di. Study about dimethoate degradation and loss in environmental waters[J]. *Journal of Shanghai Agricultural College*, 1999, 17(1): 15-21.
- [8] 许宝泉,孔致祥,张树蔚,等. 有机磷农药氧化乐果在土壤中降解规律的试验研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(4): 249-251.
XU Bao-quan, KONG Zhi-xiang, ZHANG Shu-wei, et al. Degradation of organic phosphorus pesticide omethoate in soil[J]. *Agriculture Environmental Protection*, 2001, 20(4): 249-251.
- [9] 张宪伟,潘纲,王晓丽,等. 内蒙古段黄河沉积物对磷的吸附特征研究[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 172-177.
ZHANG Xian-wei, PAN Gang, WANG Xiao-li, et al. Characteristics of sorption on Yellow River sediments from Inner Mongolia Reach[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1): 172-177.
- [10] 郭玉华,叶俊峰. 内蒙河套灌区面源污染防治初步设想 [J]. 内蒙古

- 环境保护, 2004, 16(1):16-17.
- GUO Yu-hua, YE Jun-feng. Initial idea-point of source pollution prevention on Inner Mongolia Hetao irrigated area[J]. *Inner Mongolia Environmental Protection*, 2004, 16(1):16-17.
- [11] 杨宏伟, 郭博书, 焦小宝, 等. 颗粒物吸附乐果的动力学特征[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(5):321-323.
- YANG Hong-wei, GUO Bo-shu, JIAO Xiao-bao, et al. Dynamic character the adsorption of rogor on the particles[J]. *Environmental Pollution & Prevention*, 2006, 28(5):321-323.
- [12] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990:64, 139, 220-230.
- Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Analyze physics and chemistry of the soils[M]. Shanghai: Science and Technology Press of Shanghai, 1990:64, 139, 220-230.
- [13] 冯旭东, 杨义燕, 瞿福平, 等. 敌百虫萃取分离的研究[J]. 环境化学, 1999, 18(20):141-145.
- FENG Xu-dong, YANG Yi-yan, QU Fu-ping, et al. Studies on extraction of trichlorphon[J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(2):141-145.
- [14] 杨宏伟, 郭博书, 嘎日迪. 除草剂草甘膦在土壤中的吸附行为[J]. 环境科学, 2004, 25(5):158-162.
- YANG Hong-wei, GUO Bo-shu, GA Ri-di. Adsorption behaviors of herbicide glyphosate on the soils [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2004, 25(5):158-162.
- [15] 日本工业用水协会编定. 陈履安译. 水质分析法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990:220-230.
- Japan Association of Industry Use Water. Translator by CHEN Lu-an. Analyse method of water quality[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:220-230.
- [16] 丁言斌, 宋卫华, 王连生, 等. 批量平衡法研究芳香族同类化合物在东北黑土中的吸附[J]. 环境化学, 2000, 19(4):330-334.
- DING Yan-bin, SONG Wei-hua, WANG Lian-sheng, et al. The sorption study of substituted aromatic ketone in soil by batch equilibrium method[J]. *Environmental Chemistry*, 2000, 19(4):330-334.
- [17] 刘永明, 李桂枝. 灭多威在黄河水体沉积物中的吸附特性研究[J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版), 2001, 14(1):65-68.
- LIU Yong-ming, LI Gui-zhi. Characteristic of adsorption of methomyl on Yellow River's sediments[J]. *Journal of Yantai University (Natural Science and Engineering Edition)*, 2001, 14(1):65-68.
- [18] 刘维屏, 季 瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1):25-30.
- LIU Wei-ping, JI Jin. One of most important factors affecting the fate of pesticide in soil-water environmental[J]. *China Environmental Science*, 1996, 16(1):25-30.
- [19] Chatteraj D K, Birdi K S. Adsorption and the gibbs surface excess[M]. New York: Pleum Press. 1984:278.
- [20] 曾清如, 周细红, 杨仁斌, 等. CTM AB-膨润土对水溶液中4种农药的吸附特性[J]. 农药, 2000, 2(3):80-84.
- ZENG Qing-ru, ZHOU Xi-hong, YANG Ren-bin, et al. Adsorption of four pesticides in wastewater by Cetyltrimethyl ammonium Bromide (CTMAB) modified bentonites [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2000, 2(3):80-84.