

涕灭威在水体悬浮颗粒物上的吸附行为

徐建,杨欣,戴树桂,刘广良(南开大学环境科学与工程学院,天津 300071)

摘要:通过静态吸附实验,探讨了氨基甲酸酯类农药涕灭威在水体悬浮颗粒物上的吸附规律.实验表明,25±1℃条件下,涕灭威在低浓度(0.2~1.5 mg/L)时,在颗粒物上的吸附符合 Langmuir 等温吸附;在 2.0~15 mg/L 用 Freundlich 吸附等温线描述更合理;在 20~2000 mg/L,涕灭威的吸附既可以用线性等温方程式也可以用 Freundlich 等温方程式来描述.并研究了阴离子表面活性剂 SDBS 和非离子表面活性剂 TWEEN60 存在下涕灭威的吸附等温线,以及悬浮颗粒物浓度、腐殖酸、pH、盐度及微生物对涕灭威在颗粒物上吸附行为的影响.

关键词:涕灭威;悬浮颗粒物;吸附规律

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)02-05-0087

Sorption Behavior of Aldicarb on Suspended Particulate Matter in Water

Xu Jian, Yang Xin, Dai Shugui, Liu Guangliang (College of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Batch adsorption experiments of carbamate pesticide aldicarb on suspended particulate matter (SPM) in water were carried out in this paper. The results showed that under 25±1℃, at the aldicarb concentration of 0.2 μg/L to 1.5 mg/L, the adsorption of aldicarb on SPM followed Langmuir isotherm. At the range of 2.0 to 15 mg/L, the adsorption followed Freundlich isotherm. And at high concentration of 20 to 2000 mg/L the adsorption can be described using both Freundlich and Linear isotherms. Factors such as SDBS, TWEEN60, concentration of SPM, humic substances, pH, salinity, and microorganism affecting the sorption behaviors were also studied.

Keywords: aldicarb; SPM; sorption behavior

悬浮颗粒物(suspended particulate matter, SPM)是水体中重要的组成部分.由于其具有巨大的比表面积,在环境中对污染物的行为有着重要的影响.当污染物进入水体后,会与 SPM 表面发生吸附作用.有机污染物在颗粒物表面的吸附受多种因素的影响和制约.

涕灭威是一种高效广谱的氨基甲酸酯类农药.在碱性及强酸性的环境中易发生水解,生成相应的脞和脞^[1].在自然条件下也可以被氧化,生成涕灭威亚砷和涕灭威砷.虽然一般情况下涕灭威的半衰期较短,为 7d 左右^[2],但是由于在中性和弱酸性条件下比较稳定,当进入到环境中后,经过淋溶和渗滤等一系列过程,也可能污染地下水.1979 年,在美国长岛的饮用水中首次发现了涕灭威残留物污染^[3],从而引发了对涕灭威农药的一系列研究.当涕灭威进入到水体后,便会吸附在水中的悬浮颗粒物上.悬浮颗粒物对涕灭威的吸附,是涕灭威进入水环境

后归趋的一个重要环节,对涕灭威在水环境中的降解转化起着重要的作用.

1 材料和方法

1.1 颗粒物来源及制备

取自河北省卢龙县农田表层土壤,室温下风干,去除草根石块等杂物,过 200 目筛.取部分过筛土高温灭菌待用.颗粒物部分理化性质见表 1.

表 1 实验用土的部分理化性质

Table 1 Some of physico-chemical properties of soil

采样深度/cm	土壤类型	有机质/%	pH
0~20	砂质壤土	1.26	6.02

1.2 试剂

丙酮,二氯甲烷均为分析纯;涕灭威为实验室提纯,纯度>99%;涕灭威标准品由德国

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29837170)
作者简介:徐建(1978~),男,博士研究生.
收稿日期:2002-05-22;修订日期:2002-07-16

Riedel de haën 公司提供,纯度为 99.9 %.

1.3 仪器

M600D 气相色谱仪(韩国 YOUNG LIN 公司),FPD 检测器(HEWLETT PACKARD)及分析终端,393nmS 滤光片,固定液为 ATWAX 的毛细管柱:内径 0.53 mm,长 10 m,固定液膜厚 0.25 μ m.色谱条件:柱温 85 $^{\circ}$ C,进样口温度 220 $^{\circ}$ C,检测器温度 200 $^{\circ}$ C; H_2 流量 80 mL/min,载气 N_2 流量 10 mL/min;补充气 N_2 流量 110 mL/min; O_2 流量 20 mL/min;衰减 2;外标法定量.

THA-S 气浴恒温振荡器(江苏恒丰仪器厂);TGL-16C 高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂).

1.4 实验方法

(1)涕灭威在 SPM 上的吸附动力学实验
在 500 mL 磨口锥形瓶中加入 250 mL 灭菌水,测得 pH 约为 7.加入一定量的 SPM 和涕灭威储备液,使得 SPM 和涕灭威浓度分别为 2g/L 和 10 mg/L.加塞,置于恒温振荡器内于 25 ± 1 $^{\circ}$ C 下振荡.在一定的时间间隔取样.样品取出后立即在离心机上以 10000r/min 离心 20 min.上清液转移到 50 mL 分液漏斗中,5 mL 二氯甲烷萃取,重复萃取 3 次.合并有机相至刻度试管中,定容至 3 mL.进 GC-FPD 分析.每个样品作平行样,取平均值.

(2)涕灭威在 SPM 上吸附等温线的测定
在 SPM 浓度为 1g/L 的情况下,设定了 4 个不同涕灭威的添加浓度范围(0.2 ~ 1.5 mg/L,2.0 ~ 15 mg/L,20 ~ 200 mg/L,400 ~ 2000 mg/L), 25 ± 1 $^{\circ}$ C 恒温振荡器上振荡.所用的 SPM 和蒸馏水如无说明,均为灭过菌.24h 后取样,样品取出后其它步骤同上.

2 结果和讨论

2.1 涕灭威在 SPM 上的吸附动力学

涕灭威在 SPM 上的吸附量随时间的变化如图 1 和图 2.

从图 1 可以看出,吸附动力学曲线在开始的较短一段时间内迅速下降,然后变化趋于平缓.涕灭威在 SPM 上的吸附分为 2 个阶段:快

速吸附阶段和慢吸附阶段.在 6h 内吸附就基本达到了一个稳定值,快速吸附阶段完成.这种快速吸附是一种表面吸附,液相中涕灭威的浓度从 10 mg/L 下降为 5.84 mg/L.从 6h 到 20h 是慢吸附阶段,涕灭威向颗粒物中的有机质和矿物结构中迁移和扩散,液相中的浓度从 5.84 mg/L 降为 5.42 mg/L,吸附基本达到平衡.从图 2 可以看出,28d 内液相中的涕灭威浓度基本保持不变.本实验中选择 24h 为平衡时间.

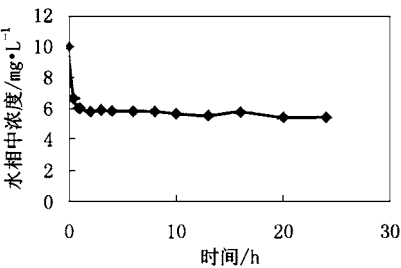


图 1 24h 内涕灭威吸附速率曲线
Fig.1 Adsorption rate of aldicarb in 24h

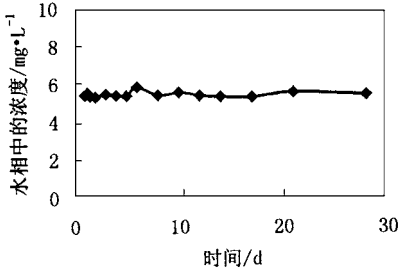


图 2 28d 内涕灭威吸附速率曲线
Fig.2 Adsorption rate of aldicarb in 28d

2.2 涕灭威在 SPM 上的吸附等温线

不同涕灭威浓度范围内的吸附等温方程见表 2.从表 2 可以看出,涕灭威在 SPM 上的吸附,浓度不是很低的情况下,基本上都可以用 Freundlich 或线性等温线描述.在低浓度范围内(0.2 ~ 1.5 mg/L),涕灭威在 SPM 上的吸附偏离线性等温方程和 Freundlich 等温方程较远,相关系数只有 0.6794 和 0.7412,用 Langmuir 等温方程描述更合理,相关系数为 0.8342.在涕灭威浓度范围为 2.0 ~ 15 mg/L 内,吸附等温线明显与线性不符,需要用 Freundlich 等温线

描述. 浓度范围从 20 ~ 2000 mg/L 内, 用线性等温线和 Freundlich 等温线描述都有很好的相关系数. 涕灭威在低浓度时在 SPM 吸附的非线性行为可能是由于在 SPM 表面或内部的特定位点上的结合(通过氢键、电荷转移、范德华力等)所致. 由于特定位点的数目有限, 随着涕灭威浓度的增大, 这种特定位点的结合作用已不占主导地位, 在颗粒物表面的物理化学吸附或在有机质上的分配占据主导地位, 导致吸附等温线为线性. 由于线性等温线是 Freundlich 等温线的一种特殊情况, 因而也可以用 Freundlich 等温线来描述.

表 2 不同浓度范围内涕灭威的吸附等温方程¹⁾
Table 2 Isotherms equations of aldicarb in different concentrations

吸附等温方程式	相关系数 (R^2)	适用浓度范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	类型
$1/q = 0.2476/c + 0.8333$	0.8342	0.2 ~ 1.5	Langmuir
$q = 1.6985c^{0.7591}$	0.7412		Freundlich
$q = 2.3342c$	0.6794		Linear
$q = 2.0224c^{0.3792}$	0.9132	2.0 ~ 15	Freundlich
$q = 0.6701c$	0.6187		Linear
$q = 0.5294c^{1.1542}$	0.9459	20 ~ 200	Freundlich
$q = 0.9369c$	0.9741		Linear
$q = 2.2032c^{0.8321}$	0.9935	400 ~ 2000	Freundlich
$q = 0.7093c$	0.9631		Linear

1) q 为吸附量, c 为液相中平衡浓度

2.3 涕灭威在 SPM 上吸附的影响因素

(1) SPM 浓度 控制其他条件如 1.4(1) 节所述, 改变 SPM 浓度, 振荡 24h, 作出涕灭威吸附量随 SPM 浓度的变化曲线(图 3). 其变化趋势与水体颗粒物对重金属污染物的吸附情形相似, 符合颗粒物的浓度效应^[4].

从图 3 可以看出, 随着 SPM 浓度的升高, 开始的时候吸附量有少量的增加, 然后逐渐减少, 当 SPM 浓度为 800 mg/L 时降到一个最低值, 接着又随着 SPM 浓度的升高, 吸附量增加. 这是由于 SPM 浓度的升高, 增加了颗粒物上可吸附涕灭威的位点, 导致吸附量的增加. 而当 SPM 浓度进一步升高时, 颗粒物之间相互碰撞的几率增大, SPM 是一些具有活性官能团的复合体, 因碰撞会发生絮凝, 使比表面积减少, 吸

附位点减少, 吸附量便降低. 当 SPM 的浓度很高时, 这种相互作用被 SPM 表面电荷的静电斥力所克服, 吸附位点在数量上有绝对增加, 涕灭威的吸附量又增大.

(2) 盐度 盐度是水体中变化较大的环境因子, 盐度对吸附的影响情况见图 4.

涕灭威的吸附量随着盐度变化的趋势是, 氯化钠浓度在 0 ~ 200 mg/L 内, 随着盐度的增加, 吸附量也增加; 当氯化钠浓度继续升高时, 吸附量减少. 可能是因为自然环境中的土壤颗粒物一般带负电, 水溶液中的在颗粒物表面会形成一层膜, 不利于涕灭威在土壤颗粒物上的吸附. 而无机盐氯化钠的加入部分地破坏了这层膜, 故可增加吸附量. 但是, 氯化钠同时也与涕灭威竞争吸附位点, 当氯化钠浓度过高时, 与涕灭威竞争加剧, 使得涕灭威在 SPM 上的吸附量下降.

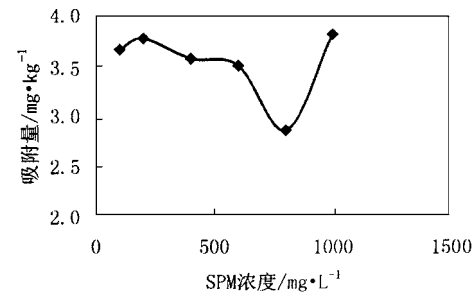


图 3 涕灭威的吸附量与 SPM 浓度的关系
Fig. 3 Relationship between adsorptive capacity and concentration of SPM

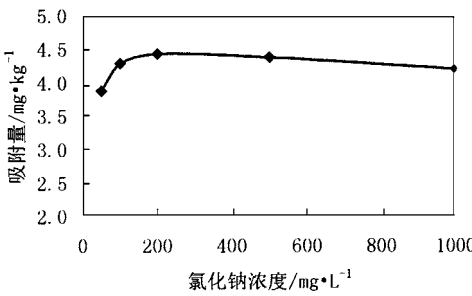


图 4 涕灭威的吸附量与盐度的关系
Fig. 4 Relationship between adsorptive capacity and salinity

(3) 腐殖酸 腐殖酸是水体中重要的有机质, 它具有很强的螯合能力, 对水体中的污染物

有着重要的影响.对涕灭威的吸附,腐殖酸浓度也有着重要的影响,如图 5 所示.当腐殖酸浓度增加时,涕灭威在 SPM 上的吸附量开始时增加迅速,然后增加趋于缓慢.这一方面由于腐殖酸被 SPM 吸附后增加了 SPM 的表面活性官能团,另一方面可能是由于涕灭威与腐殖酸会结合在一起,更易于被 SPM 吸附,尤其是当腐殖酸浓度较低时,这种变化更为显著.当浓度较高时涕灭威与腐殖酸可能形成大量的聚合物会阻止它们在 SPM 上的吸附,因而吸附量的增加趋于缓慢.

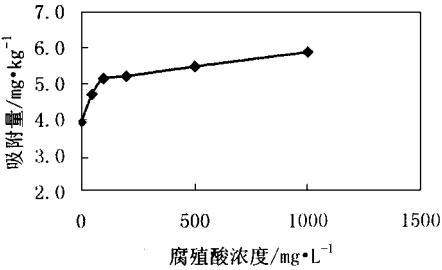


图 5 涕灭威的吸附量与腐殖酸浓度的关系

Fig.5 Relationship between adsorptive capacity and concentration of humic substances

(4) pH 值 pH 值对涕灭威在 SPM 上吸附的影响主要是由于在强酸性和碱性条件下,涕灭威很容易发生水解,液相中涕灭威的减少主要是由于水解反应的发生.在中性和弱酸性条件下,涕灭威比较稳定,水解反应不容易发生,如图 6 所示.

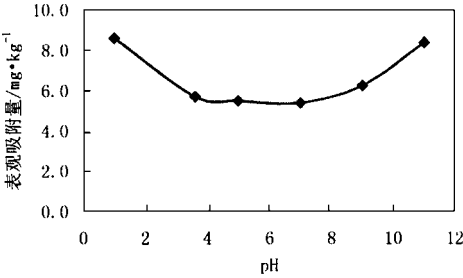


图 6 涕灭威的吸附量与 pH 关系

Fig.6 Relationship between adsorptive capacity and pH

本实验所计算的固相中的浓度是通过差减法得到的,为添加浓度和液相中浓度的差值,所以在强酸和碱性条件下得到的吸附量为表观吸

附量,实际的吸附并没有这么多,液相中涕灭威浓度的减少主要是由于水解反应导致的.

(5) 微生物的影响 做了未灭菌条件下涕灭威在 SPM 上的吸附行为,与灭菌试验对照如图 7.由图 7 可以看出,在有微生物存在的条件下,涕灭威的吸附等温线和在灭菌条件下一样,都用 Freundlich 等温方程来描述.微生物的存在增加了涕灭威的吸附量,这可能是因为微生物增强了悬浮颗粒物的表面活性,从而使吸附量增加.另外,微生物也能促进涕灭威的降解,使液相中涕灭威的浓度下降.

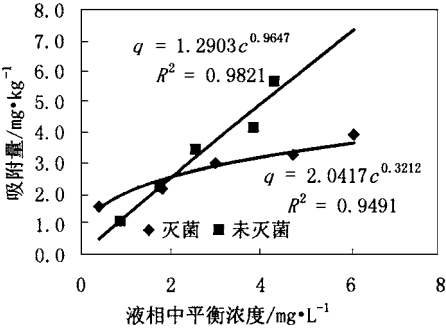


图 7 有无微生物条件下涕灭威的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherms of aldicarb with and without microorganisms

(6) SDBS 和 TWEEN60 表面活性剂具有湿润、起泡、分散、增溶、洗涤等特性,已被广泛地应用于工农业以及日常生活中,并随着废水、废物的排放而进入水体、土壤等环境.其中使用最多的是阴离子和非离子表面活性剂.十二烷基苯磺酸钠(SDBS)是一种阴离子表面活性剂,TWEEN60 是一种非离子表面活性剂,在环境中都存在着一定的残留浓度.

图 8 和图 9 为涕灭威添加浓度为 2.0 ~ 10 mg/L,不同 SDBS 和 TWEEN60 浓度下,涕灭威在 SPM 上的吸附等温线.可以看出,阴离子表面活性剂 SDBS 对涕灭威在 SPM 上的吸附有明显的促进作用.随着 SDBS 浓度的升高,涕灭威在 SPM 上的吸附量也随着增加.从图 8 看出,在 SDBS 浓度为 50 mg/L 的情况下,涕灭威的吸附符合线性等温方程;当 SDBS 浓度升高时,吸附需要用 Freundlich 吸附等温方程来

描述.

TWEEEN60 对涕灭威在 SPM 上吸附的影响与涕灭威的浓度有关.图 9 表明,在涕灭威浓度低于约 6 mg/L 时,TWEEEN60 对涕灭威的吸附有一定的抑制作用.就 TWEEEN60 而言,随着它的浓度的升高,涕灭威在 SPM 上的吸附量增大.TWEEEN60 浓度为 50 mg/L 100 mg/L 时,吸附符合线性等温方程;随着 TWEEEN60 浓度的升高,吸附需要用 Freundlich 等温方程式来描述.

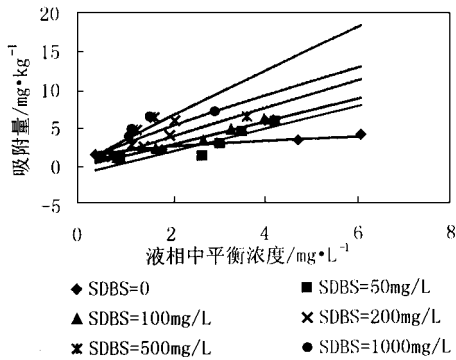


图 8 不同 SDBS 浓度下涕灭威的吸附等温线
Fig.8 Adsorption isotherms of aldicarb under different concentrations of SDBS

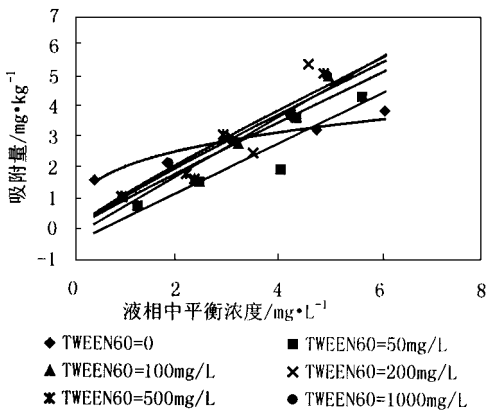


图 9 不同 TWEEEN60 浓度下涕灭威的吸附等温线
Fig.9 Adsorption isotherms of aldicarb under different TWEEEN60 concentrations

表面活性剂即使是较低的浓度也可以显著地改变土壤的物理、化学性质和生物性质,包括土壤的表面张力、持水量、渗滤作用、pH 值、交换容量、微生物群落等。表面活性剂对吸附具有促进作用的原因是:表面活性剂进入水体后,具有在界面间迅速分配的特性,会迅速在颗粒物表面上吸附^[5].它可以通过改变土壤颗粒物表面的机械性质、电性质以及化学性质,而增加对涕灭威的吸附.

3 结论

(1) 由于悬浮颗粒物具有巨大的比表面积,对涕灭威有很强的吸附作用.涕灭威在悬浮颗粒物上 24h 能达到吸附平衡.

(2) 在涕灭威浓度很低的情况下,吸附要用 Langmuir 吸附等温式来描述;浓度升高时,基本上都可以用线性等温式或 Freundlich 吸附等温式来描述.

(3) 腐殖酸、表面活性剂 SDBS 和 TWEEEN60 以及有微生物的存在,对涕灭威的吸附都有促进作用;悬浮颗粒物对涕灭威的吸附具有浓度效应;盐度的升高先增加吸附量,然后与涕灭威发生竞争吸附占主导地位,导致吸附量的减少;pH 对涕灭威的影响主要是由于水解反应造成的.

参考文献:

- 1 Jiang W, Gerhard F, Stefan K, Rainer S. Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(11): 2226 ~ 2232.
- 2 Mink F L, Risher J F, Stara J F. The environmental dynamics of the carbamate insecticide aldicarb in soil and water. Environ. Pollut., 1989, 61:127 ~ 155.
- 3 Zaki M H, Moran D, Harris D. Pesticides in groundwater: The aldicarb story in Suffolk County, NY. Am. J. Public Health, 1982, 72: 1391 ~ 1395.
- 4 汤鸿霄.环境水质学的进展——颗粒物表面络合(下).环境科学进展,1993,1(2):1 ~ 13.
- 5 戴树桂,董亮,王臻.表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为.中国环境科学,1999,19(5):392 ~ 396.