

土壤矿物和胡敏酸对阿特拉津的吸附-解吸作用研究*

黄玉芬 刘忠珍[†] 李衍亮 魏 岚 杨少海

(广东省农业科学院农业资源与环境研究所, 农业部南方植物营养与肥料重点实验室,
广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室, 广州 510640)

摘 要 选取了6种土壤矿物(蒙脱石、高岭石、钙饱和处理蒙脱石、钙饱和处理高岭石、无定型氧化铁和无定型氧化铝), 以及从土壤中提取纯化的3种胡敏酸为材料, 采用批量吸附平衡法, 研究土壤矿物和胡敏酸对阿特拉津的吸附特性。结果表明, 各吸附剂对阿特拉津的吸附均能采用Frundlich方程进行较好地拟合($r \geq 0.982$, $p < 0.01$)。胡敏酸对阿特拉津具有最大的吸附性能, 其固-液分配系数(K_d 值)随平衡浓度(C_e 值)的变化基本恒定, 吸附等温线呈线性(Frundlich方程常数 $N \approx 1$), 吸附以分配溶解作用为主, 吸附可逆性较高。黏土矿物(特别是蒙脱石)对阿特拉津也具有较强的吸附能力, K_d 值随 C_e 值增加而增加, 吸附等温线呈S型($N > 1$), 吸附主要是通过表面亲水作用。无定型氧化铁铝的 K_d 值随 C_e 值增加而降低, 当 C_e 达到一定水平后, K_d 趋于恒定, 吸附等温线呈L型($N < 1$), 吸附主要是通过无定型氧化物表面的羟基与阿特拉津分子间的化学键合作用, 吸附可逆性最差。

关键词 土壤矿物; 胡敏酸; 阿特拉津; 吸附; 解吸

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

吸附是影响农药在土壤中迁移和转化的重要机制之一。众多研究证明, 土壤有机质是控制农药在土壤中吸附的主要因素^[1-2]。然而, 也有研究证明, 当土壤有机质含量相对较少或农药本身带有极性功能团时, 土壤矿物对农药吸附的影响几乎相当于甚至超过有机质的作用^[3-4]。例如, Sheng等^[5]研究表明, K离子饱和处理的蒙脱石, 较有机质更能有效吸附4, 6-二硝基-O-甲酚、2, 6-敌草腈等农药。Grundl和Small等^[6]的研究表明, 有机质和黏土矿物是土壤吸附阿特拉津和甲草胺的两类重要组分, 当矿物与有机碳的比值分别为62和84时, 矿物组分对阿特拉津和甲草胺的吸附贡献率均达到50%。笔者所在团队的以往研究也表明^[7-9], 土壤有机质吸附和土壤矿物吸附的相对贡献率与土壤中黏粒和有机质含量的相对比值(RCO)有关, RCO

是预测阿特拉津和丁草胺在土壤中吸附行为的一个较好参数。

胡敏酸(HA)是土壤有机质中含量最高、组成最稳定的组分, 其分子结构中含有较多的活性基团, 且具有疏松的“海绵状”结构和巨大的表面能, 对土壤环境质量有重要的影响^[10]。阿特拉津是选择性内吸传导型苗前、苗后除草剂, 目前在全球范围内均得到广泛应用。阿特拉津的主要环境问题是其在土壤中的残留期长(半衰期为28~440 d), 对后茬敏感作物产生药害, 且容易通过地表径流和淋溶渗漏等途径进入地表水和地下水, 从而对生态环境和人类造成威胁^[11]。目前, 关于阿特拉津在自然土壤中的吸附与土壤矿物、有机质等含量的相关关系已有大量研究, 但由于土壤类型的多样性和组成的复杂性, 有关土壤有机、无机组分对

* 国家自然科学基金项目(40901113, 41401353, 41401575)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 40901113, 41401353, and 41401575)

[†] 通讯作者Corresponding author, E-mail: lzzgz2001@163.com

作者简介: 黄玉芬(1983—), 女, 广东潮州人, 硕士, 助理研究员, 主要从事土壤有机污染环境行为和生态修复研究。

E-mail: hyf0758@163.com

收稿日期: 2015-03-30; 收到修改稿日期: 2015-07-13

阿特拉津吸附的影响程度及贡献率仍没有定量的研究结果。因此，本研究以阿特拉津作为目标污染物，并制备出6种土壤矿物和3种胡敏酸，采用吸附-解吸单循环方法，研究各土壤矿物组分、胡敏酸对阿特拉津的吸附-解吸特性，以期为进一步定量分析土壤各有机、无机组分对阿特拉津的吸附贡献率提供理论基础，并为更清楚地认识和评估不同理化性质土壤有机污染风险提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

阿特拉津标准品，纯度≥99.5 %，购自国家

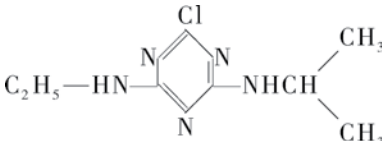
标准物质标准样品信息中心，阿特拉津的基本理化性质如表1所示；乙腈和甲醇（色谱纯）；氯化钾（优级纯）；叠氮化钠（分析纯）；水（Milli-Q超纯水）。主要仪器包括恒温摇床（TS-200B，上海天呈实验仪器制造有限公司）、表面积分析仪（NOVA BET，美国Quantachrome corporation）、元素分析仪（Flash EA1112，美国ThermoFinnigan）、总氮总碳分析仪（HT1300，德国Analytikjena）、X射线衍射仪（D8 ADVANCE，德国Bruker）和高效液相色谱仪（2695型，美国Waters）等。

1.2 供试材料制备及其性质测定

矿物的制备：供试的6种矿物包括蒙脱石

表1 阿特拉津的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of atrazine

结构式 Structural formula	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	水溶解度 ¹⁾ Water solubility (mg L ⁻¹)	pK _a
	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.72	33	1.68

1) 25℃温度下的水溶解度 Water solubility at 25 °C

（Mont）、Ca离子饱和蒙脱石（Mont-Ca）、高岭石（Kaol）、Ca离子饱和高岭石（Kaol-Ca）、无定型氧化铁（AHOs-Fe）、无定型氧化铝（AHOs-Al）。Mont采自浙江临安，Kaol采自江苏阳山，采用沉降法得到<0.002 mm Mont和Kaol的组分，50 °C烘干，研磨，过100目筛备用。Mont-Ca和Kaol-Ca制备如下：取上述所制备的Mont和Kaol，用CaCl₂（0.5 mol L⁻¹）浸泡过夜，离心弃去上清液，此处理重复3次，然后采用超纯水淋洗直至淋洗液中无Cl⁻检出为止。处理后的样品冷冻干燥、研磨，过100目筛备用。AHOs-Fe和AHOs-Al制备参考Huang等^[12]报道的方法。具体如下：13 %的氨水边搅拌边加入到0.1 M Fe（Cl）₃溶液中，直至溶液pH为5（AHOs-Fe的制备）；0.5 mol L⁻¹的NaOH溶液边搅拌边加入到1 000 ml AlCl₃（0.5 mol L⁻¹）溶液中（AHOs-Al的制备），悬浮液均于室温静置48 h后弃去上清液，然后用超纯水清洗，离心分离，再用水/甲醇（50/50，V/V）溶液反复清洗4~5次，直至AgNO₃检验无Cl⁻为止。冷冻干

燥，过100目筛备用。采用表面积分析仪测定6种矿物的比表面积（specific surface area，SSA）、采用总氮总碳分析仪测定总有机碳（TOC）含量、采用常规分析方法^[13]测定阳离子交换量（CEC）（表2）。同时，采用X射线衍射仪分析各土壤矿物的晶体结构（图1），具体工作条件为：铜靶，电压40 KV，电流40 mA，扫描速度19.2秒步⁻¹。

胡敏酸的制备：供试的3种胡敏酸分别提取自黑龙江黑土（HA-S1）、贵州黄壤（HA-S2）和广东砖红壤（HA-S3）。其提取、分离和纯化方法参考Chen和Pawluk等^[14]的方法。即加入0.1 mol L⁻¹ NaOH溶液，搅匀并振荡过夜，分离出上清液，采用6 mol L⁻¹ HCl调节pH至1.2，离心分离，弃去上清液并将得到的HA组分，采用0.1 mol L⁻¹ NaOH重新溶解，过滤，再将pH调至1.2，放置过夜充分沉淀后，离心分离，反复溶解3次，以去除黏粒及其他杂质。然后采用0.1 mol L⁻¹ HCl/0.3 mol L⁻¹ HF处理3次（振荡24 h），直至上清液无色。最后采用纯水清洗直至上清液无Cl⁻为止。冷冻干燥，过100

目筛备用。采用总氮总碳分析仪测定各HA的TOC含量,采用元素分析仪测定各HA的氮(nitrogen, N)和氢(hydrogen, H)含量,结果见表2。

1.3 吸附和解吸试验

将阿特拉津配制成浓度为1 000 mg L⁻¹的储备液,背景溶液为0.02 mol L⁻¹ KCl (0.02%的NaN₃作为抑菌剂)。采用批量吸附平衡法:称取各样品0.3~0.5 g (过0.25 mm筛)若干份置于15 ml玻璃离心管中,分别加入1.5 ml的阿特拉津系列浓度(2.0、4.0、8.0、16.0、32.0 mg L⁻¹)溶液,涡旋混匀后在25±2℃下,恒温避光振荡(180 r min⁻¹) 48 h取样(预实验表明,48 h已基本达到表观吸附平衡),并经10 000 r min⁻¹离心20 min,取上清液进行高效液相色谱仪(HPLC)测定分析。通过吸附前后溶液中阿特拉津的浓度差计算吸附量,同时以阿特拉津系列浓度的空白试验控制准确度。

解吸试验在吸附试验的基础上进行,采用吸附—解吸单循环方法开展研究。弃去吸附平衡上清液(用称重法扣除残留量),加入空白背景溶液,于吸附试验同样条件下振荡解吸48 h后离心20 min,取上清液进行HPLC测定分析。

1.4 数据分析

所有吸附实验数据均采用Frundlich吸附模型进行描述:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^N \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附过程中各吸附剂对阿特拉津的吸附量(mg kg⁻¹); K_f 为Frundlich常数,表示吸附作用强度[(mg kg⁻¹)/(mg L⁻¹)^N]; C_e 为达到表观吸附平衡时溶液中阿特拉津的浓度(mg L⁻¹); N 为吸附等温线的非线性程度(无量纲)。

阿特拉津在固—液两相中的分配系数(K_d , L kg⁻¹)采用下列方程计算:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (2)$$

式中, Q_e 和 C_e 的注释同式(1)。

阿特拉津的解吸迟滞系数(Hysteresis index, HI)采用Huang等^[15]的方法进行量化:

$$HI = \frac{Q_e^d - Q_e^s}{Q_e^s} \bigg|_{T, C_e} \quad (3)$$

式中, Q_e^s 为阿特拉津在各种吸附剂中的吸附量(mg kg⁻¹); Q_e^d 为各种吸附剂对阿特拉津的解吸量(mg kg⁻¹); 下脚标T(℃)和 C_e (mg L⁻¹)分别

为各实验条件下,温度以及达到表观吸附或解吸平衡时所对应的液相中阿特拉津的浓度。

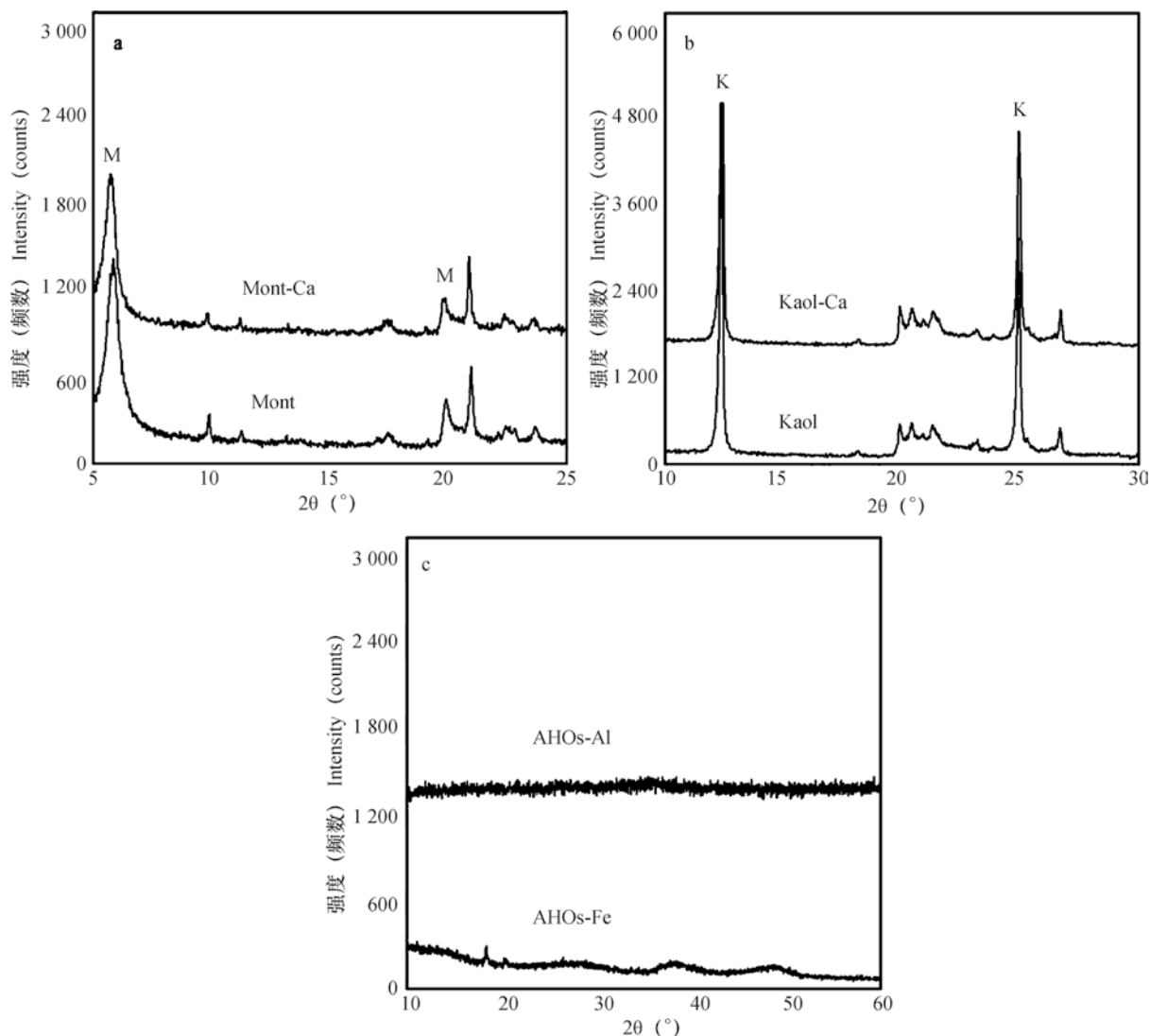
2 结 果

2.1 土壤矿物和胡敏酸的理化性质

X射线衍射是研究矿物晶体结构的最重要分析方法之一,由图1可知,供试4种矿物均具有典型的特征衍射峰,衍射峰的强度高,峰形好,且不含其他矿物杂质, Ca阳离子于层间饱和Mont和Kaol的衍射峰基本未发生任何变化。这4种土壤矿物分属于不同的硅酸盐及氧化物结构,可代表具有不同表面功能团的吸附剂。Mont代表2:1膨胀型硅酸盐矿物, Kaol代表1:1非膨胀型硅酸盐矿物, AHOS-Fe和AHOS-Al代表不产生X射线衍射效应的非晶质或微晶质的氧化物和水合氧化物的总称。对各土壤矿物的基本理化性质进一步分析发现(表2), 6种土壤矿物均不含有TOC, 比表面积大小顺序为: AHOS-Fe >> AHOS-Al > Mont > Kaol, Mont/Mont-Ca的阳离子交换量显著高于Kaol/Kaol-Ca。3种HA均具有较高的TOC含量, 且其TOC、N和H含量也存在一定差异, 大小均表现为HA-S1 > HA-S3 > HA-S2。

2.2 阿特拉津的等温吸附方程

污染物在不同固相中的吸附可以通过不同的吸附等温模型进行描述,本研究采用Frundlich方程模型对阿特拉津在不同吸附剂中的吸附进行拟合,拟合参数值如表3所示。由表3可知, Frundlich方程($r \geq 0.982$, $p < 0.01$)能较好地拟合各吸附剂对阿特拉津的吸附作用。Hamaker和Tompson等^[16]研究表明, 当Frundlich吸附常数 N 值在0.7~1.2范围内, 吸附剂的 K_f 值(或 K_d 值)可基本反应吸附剂对阿特拉津的吸附能力强弱, 可见, 本研究中各吸附剂对阿特拉津的吸附能力大小顺序为: HA-S1 > HA-S3 > HA-S2 > Mont > Mont-Ca >> Kaol > Kaol-Ca > AHOS-Fe > AHOS-Al。表明HA是影响阿特拉津吸附行为的主要因素, Mont对阿特拉津的吸附能力也较强, 而Kaol和无定型氧化物(AHOS)对阿特拉津的吸附能力最弱。吸附能力最强的胡敏酸(HA-S1)是吸附能力最弱的无定型氧化物(AHOS-Al)的42倍。Ca离子饱和处理Mont和Kaol的吸附能力略有下降。不同来源HA之间, 吸附能力差异也较大, HA-S1的 K_f 值分别是



注：图a为蒙脱石和钙离子饱和蒙脱石，M—蒙脱石；图b为高岭石和钙离子饱和高岭石，K—高岭石；图c为无定型氧化铁和无定型氧化铝
 Note: Fig. a shows Mont / Mont-Ca and M stands for Mont; Fig. b does Kaol/ Kaol-Ca, and K stands for Kaol; Fig. c does AHOs-Fe / AHOs-Al

图1 六种土壤矿物的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of six soil minerals

HA-S2和HA-S3的2.5倍和1.6倍。

2.3 阿特拉津在不同固—液体系中的分配系数

有机组分的固—液分配系数 (K_d) 是描述有机组分在地下系统中吸附特征的重要参数，同时，也是物质运移模拟和环境评价中的主要参数之一。不同体系和浓度下，阿特拉津在固—液两相中的 K_d 值如图2所示。由图2可知，土壤矿物—水体系（图2a，图2b，图2c）的 K_d 值随浓度 (C_e) 的增加呈不同的变化趋势，而HA—水体系的 K_d 值随 C_e 无明显变化（图2d）。Mont—水体系中， K_d 值随 C_e 的增加而升高，当 $C_e > 18.0 \text{ mg L}^{-1}$ 时， K_d 值趋于恒定（图

2a）；Kaol—水体系中， K_d 值也随 C_e 的增加而升高，且在实验浓度范围内， K_d 值均未达到恒定状态（图2b）；AHOs—水体系中， K_d 值随 C_e 的增加而降低，当 C_e 达到一定水平 ($C_e > 17.0 \text{ mg L}^{-1}$) 后， K_d 值也趋于恒定（图2c）。为更准确地比较各吸附剂对阿特拉津的吸附分配能力，本文进一步计算了在近似恒定的两个高浓度平衡点的 K_d 平均值（表3）。由表3可知，各吸附剂 K_d 值大小顺序基本与 K_f 值一致。有机碳含量较高的HA对阿特拉津具有较强的吸附能力，三大矿物中Mont对阿特拉津的吸附能力最强，Kaol次之，AHOs最弱。不同土壤提

表2 供试土壤矿物和胡敏酸的基本理化性质

Table 2 Physic-chemical properties of pure minerals and humic acids tested						
种类	样品	总有机碳	比表面积	阳离子交换量	氮	氢
Class	Sample	TOC (g kg ⁻¹)	SSA (m ² g ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	N (g kg ⁻¹)	H (g kg ⁻¹)
土壤矿物 Soil mineral	蒙脱石Mont	— ¹⁾	24.23	94.0	nd	nd
	钙饱和蒙脱石Mont-Ca	—	nd ²⁾	95.0	nd	nd
	高岭石Kaol	—	8.87	7.8	nd	nd
	钙饱和高岭石Kaol-Ca	—	nd	7.9	nd	nd
	无定型水合氧化铁AHOS-Fe	—	242.6	—	nd	nd
	无定型水合氧化铝AHOS-Al	—	52	—	nd	nd
胡敏酸 Humic acid	黑龙江黑土HA-S1	455.5	40.1	43.5	40.1	43.5
	贵州黄壤HA-S2	154.8	14.2	23.7	14.2	23.7
	广东砖红壤HA-S3	203.4	20.4	28.2	20.4	28.2

1) — 未检出stands for not detected; 2) nd检测结果无效not valid

表3 不同样品吸附阿特拉津的Frundlich方程拟合参数和近线性平衡浓度下的固-液分配系数 (K_d)

Table 3 Fitting parameters of the Freundlich equation for atrazine adsorption on the tested representative sorbents and sorption distribution coefficients (K_d) measured at near-linear equilibrium concentration

种类	样品	吸附常数	拟合系数	相关系数	固-液分配系数
Class	Sample	K _f [(mg kg ⁻¹) / (mg L ⁻¹) ⁿ] ¹⁾	N	r	K _d (L kg ⁻¹)
土壤矿物 Soil mineral	蒙脱石Mont	7.11 ± 0.64	1.192 ± 0.073	0.982 ^{**2)}	51.92 ± 4.63
	钙饱和蒙脱石Mont-Ca	6.41 ± 0.34	1.174 ± 0.044	0.993 ^{**}	36.72 ± 2.17
	高岭石Kaol	0.95 ± 0.08	1.167 ± 0.088	0.998 ^{**}	14.80 ± 1.33
	钙饱和高岭石Kaol-Ca	0.71 ± 0.04	1.120 ± 0.069	0.998 ^{**}	10.60 ± 1.01
	无定型水合氧化铁AHOS-Fe	0.68 ± 0.04	0.749 ± 0.018	0.998 ^{**}	4.36 ± 0.16
	无定型水合氧化铝AHOS-Al	0.53 ± 0.02	0.898 ± 0.058	0.993 ^{**}	1.81 ± 0.17
胡敏酸 Humic acid	黑龙江黑土HA-S1	22.25 ± 1.61	0.917 ± 0.038	0.995 ^{**}	253.6 ± 4.75
	贵州黄壤HA-S2	8.89 ± 0.49	1.032 ± 0.041	0.995 ^{**}	52.56 ± 3.90
	广东砖红壤HA-S3	13.78 ± 1.19	0.928 ± 0.033	0.994 ^{**}	80.32 ± 2.50

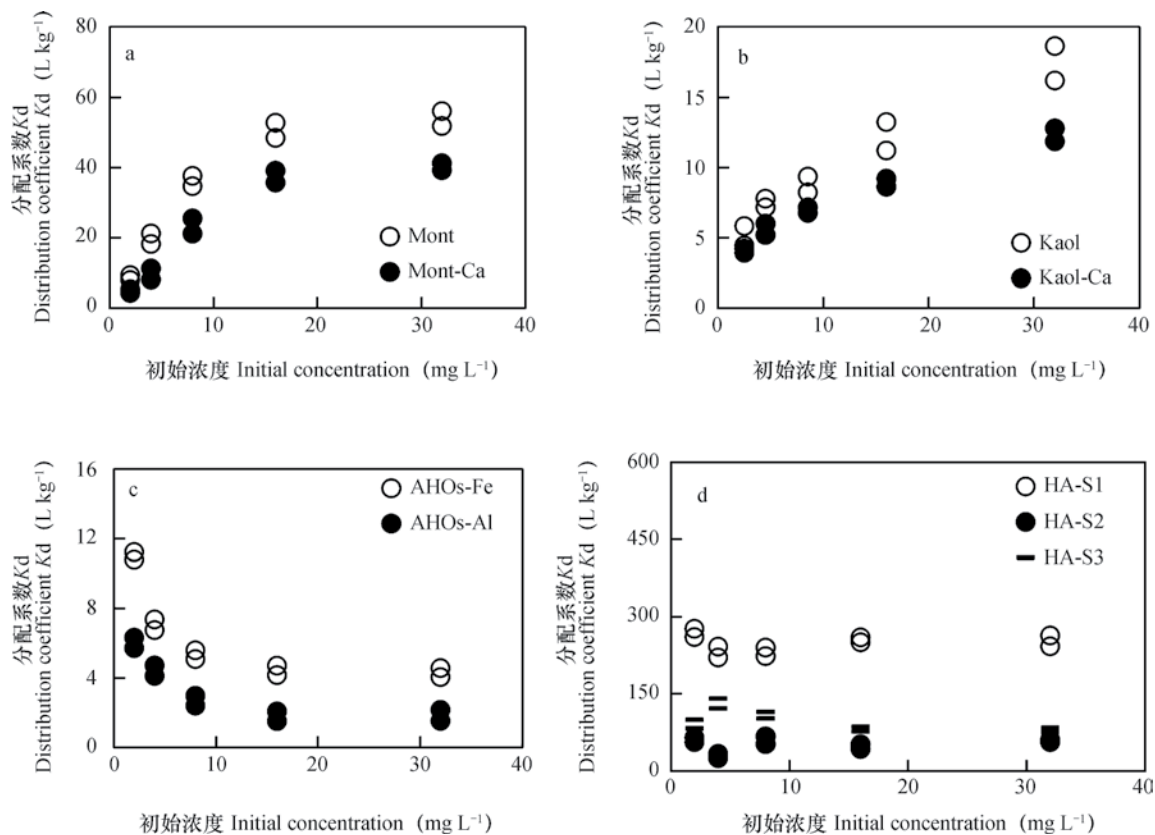
1) K_f、N和K_d值均为平均值 ± 标准误 Values of K_f, N and K_d are means ± SE ; 2) ** p < 0.01 Correlation is significant at 0.01 probability level

取HA的K_d值也存在较大差异，其大小顺序与TOC含量呈显著正相关 (r = 1.000, p < 0.05)，表现为：HA-S1 > HA-S3 > HA-S2。

2.4 阿特拉津的解吸迟滞效应

吸附和解吸之间的不可逆现象定义为解吸的滞后效应。为深入认识阿特拉津在吸附解吸过程中出现的滞后程度，使研究结果具有可比性，则须对滞后现象进行量化。本研究采用了Huang等^[15]所定义的滞后系数 (HI) 来进行量化，当HI > 0

时，表明存在迟滞效应；当HI ≤ 0时，表明吸附可逆。图3为各吸附剂在不同浓度下的HI值，由图3可知，阿特拉津在各吸附剂上的吸附均存在迟滞效应 (HI > 0)。AHOS-Fe和AHOS-Al的迟滞效应最大，且随浓度的升高而明显增加。Kaol的迟滞效应稍强于Mont，且其HI值随浓度的升高而逐渐降低，而Mont的HI值随浓度的升高无明显变化。C_a饱和和处理Mont和Kaol一定程度上降低其对阿特拉津的迟滞效应。各HA的迟滞系数HI值随浓度升高均



注：图a为蒙脱石—水体系和钙饱和处理蒙脱石—水体系；图b为高岭石—水体系和钙饱和处理高岭石—水体系；图c为无定型氧化铁—水体系和无定型氧化铝—水体系；图d为三种胡敏酸—水体系；各处理均设置两个重复

Note: Fig. a shows Mont/water system and Mont-Ca /water system; Fig. b does Kaol/water system and Kaol-Ca/water system; Fig. c does AHOS-Fe/water system and AHOS-Al/water system; and Fig. d does HA-S1/water system, HA-S2/water system and HA-S3/water system. Each treatment has two replicates

图2 阿特拉津在不同吸附剂/水平衡体系中的分配系数 (K_d)

Fig. 2 Distribution coefficients (K_d) of atrazine in various adsorbent/water systems

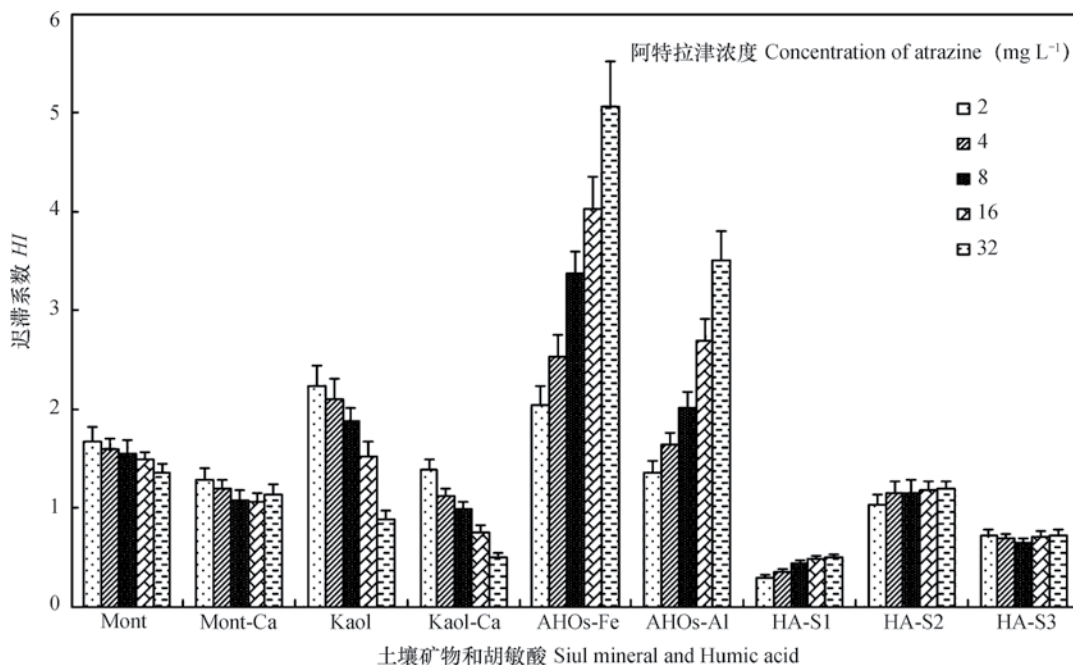


图3 土壤矿物和胡敏酸对阿特拉津的解吸迟滞系数

Fig. 3 Desorption hysteresis index (HI) of atrazine on the minerals and humic acids (HAs) relative to concentrations

无明显变化,但不同HA间存在较大差异,吸附能力最弱的HA却具有最强的迟滞效应,三种HA的 K_d 和 H 间存在较好的负相关关系($r=-0.944$)。

3 讨 论

3.1 有机质对阿特拉津的吸持特性

众多研究证明,由于具有非常复杂的分子结构和丰富的表面官能团,土壤有机质对有机污染物的环境行为起着决定性的作用^[1, 17]。如Gondar等^[18]的研究证明,有机质含量决定了农药在土壤中的吸附量,以及农药在土壤中的移动。Alam等^[19]研究证明,有机质是一种含有很多极性和非极性基团的高分子固体混合物,其中,HA对有机污染物具有溶解作用,进而影响有机污染物在固相中的固持能力。常春英等^[10]采用红外光谱(IR)和电子顺磁共振波谱(ESR)技术研究HA对阿特拉津的吸附机理,结果表明,阿特拉津主要通过氢键、质子转移、范德华力等弱作用吸附在HA胶体上,且吸附过程发生了电荷转移。本研究的结果也表明,与土壤矿物组分相比,HA对阿特拉津具有最强的吸附能力(图2;表3)。三种HA对阿特拉津的Frundlich吸附等温线方程常数 N 均接近于1(表3),说明HA对阿特拉津的吸附等温线接近线性,以溶解分配吸附为主,吸附可逆性较高,对阿特拉津的迟滞效应较小(图3)。三种HA对阿特拉津的迟滞效应具有一定的差异,这可能是由于各HA本身TOC、N、H含量不同的结构特征(表1)以及和阿特拉津分子的结合程度不同有关^[20-21]。

3.2 土壤矿物对阿特拉津的吸持特性

黏土矿物(如蒙脱石、高岭石)是土壤固相的重要活性组分,其在土壤中的百分含量远高于有机质。由于具有特殊的粘性和吸附性,黏土矿物在很大程度上决定土壤的理化性质、结构和功能,从而影响有机污染物在土壤中的环境行为。Peng等^[22]的研究证明,土壤Mont和Kaol对异狄氏剂的吸附受土壤pH和离子强度的影响,其吸附机理主要是离子交换和电荷转移作用。丁春霞等^[23]采用傅立叶变换红外光谱以及X-射线衍射分析Mont和Kaol对除草剂精喹禾灵的吸附,结果发现,Mont主要是通过其层间结构对精喹禾灵进行吸附,而Kaol则主要是通过硅氧外表面发生吸附,其吸附作用力主要是氢键。本研究结果表明,供试黏土矿物对阿特拉

津均具有较强的吸附能力(图2;表3),特别是Mont,其 K_f 值(7.11)和 K_d 值(51.92)与HA-S2的 K_f 值(8.89)和 K_d 值(52.56)相当。Mont对阿特拉津的吸附作用明显强于Kaol,这是由于Mont的比表面积是Kaol的2.7倍(表2),同时,Mont具有较高的阳离子交换量(表2)和可膨胀层间结构,在其内部晶层膨胀后的层间阳离子可进行离子交换^[24],从而增加对阿特拉津的吸附量。Ca离子饱和和处理Mont和Kaol对阿特拉津的吸附能力有所降低(图2;表3),当 C_a 离子饱和和处理时,各交换离子周围产生水膜,表面或层间有效吸附域减少,从而导致矿物与阿特拉津分子中极性功能团的键合作用降低^[25]。Mont/Mont-Ca和Kaol/Kaol-Ca的 K_d 值随 C_a 值的增加而增大(图2),表现出明显的表面吸附特征,而其等温吸附曲线Frundlich拟合方程 N 值均大于1(表3),显示了S型吸附曲线的特征^[26]。这种吸附曲线表明, Mont/Mont-Ca和Kaol/Kaol-Ca在低平衡浓度时存在阿特拉津与水分子竞争表面吸附位点,而随着阿特拉津浓度的增加,阿特拉津分子竞争能力增强,从而导致阿特拉津在矿物上的吸附量随平衡浓度的增大而增大。

铁、铝氧化物广泛存在于土壤中(尤其是热带和亚热带土壤),AHOs-Fe/AHOs-Al是铁、铝氧化物中的非晶质物质,相对其他晶质物质,其具有较大的比表面积和较高的活化度。已有研究证明^[27-28],铁、铝氧化物(尤其是AHOs-Fe/AHOs-Al)能有效增强有机质在土壤中的稳定性,抑制其在土壤中的转化和分解,从而间接影响有机污染物在土壤中的吸附行为。吴宏海等^[28]和石健等^[29]的研究表明,铁、铝氧化物对有机污染物的吸附主要是以表面物理吸附和分子间范氏力为主,并伴随有一定的化学吸附过程,如通过改变有机质特性,从而提高有机质对有机污染物的吸附能力等。本研究结果表明,AHOs-Fe/AHOs-Al对阿特拉津虽具有一定的吸附能力(图2;表3),但其吸附能力远小于HA和其它黏土矿物,由此可见,土壤对阿特拉津的吸附能力与AHOs含量呈正相关关系^[8],是由于AHOs具有较大的比表面积(表2),可以与更多的土壤有机质产生物理或分子间化学键合作用,从而间接提高土壤对阿特拉津的吸附能力^[27]。AHOs-Fe/AHOs-Al对阿特拉津吸附的Frundlich拟合方程常数 N 明显小于1(表3),显示了L型吸附曲线的特性^[26]。这种特征曲线表

明: 在低平衡浓度下, 阿特拉津与吸附剂间存在较高的亲和力, 而随着平衡浓度的增大, 吸附剂中吸附位点逐渐被阿特拉津占据而减少, 阿特拉津在其上的吸附作用也逐渐减弱。AHOs-Fe/AHOs-Al对阿特拉津的解吸迟滞效应明显高于三种胡敏酸和其他黏土矿物(图3), 这可能是由于AHOs-Fe/AHOs-Al含有较高的活性羟基官能团^[12, 30], 阿特拉津分子与其表面羟基发生了某些化学键合吸附, 从而导致吸附的阿特拉津具有较强的迟滞效应。

4 结 论

土壤胡敏酸对阿特拉津具有最强的吸附能力, 其对阿特拉津的吸附主要是分配溶解作用, 吸附等温线呈线性, 吸附迟滞效应较小。蒙脱石对阿特拉津的吸附能力仅次于胡敏酸, 蒙脱石和高岭石表面具有较强亲水性, 吸附能力随浓度的升高而增强, 吸附等温线呈S型。Ca离子饱和处理减少了蒙脱石和高岭石的表面或层间有效吸附域, 进而降低其对阿特拉津的吸附能力和迟滞效应。无定型氧化铁铝对阿特拉津的吸附能力较小, 吸附可通过表面物理或分子间化学键合作用, 但在土壤中主要还是通过改变土壤中有机质特性, 间接影响阿特拉津在土壤中的吸附, 吸附等温线呈L型, 解吸迟滞效应最强。

参 考 文 献

- [1] Prado B, Duwig C, Hidalgo C, et al. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*, 2014, 232/234: 628—639
- [2] Dal Bosco T C, Sampaio S C, Coelho S R M, et al. Effects of the organic matter from swine wastewater on the adsorption and desorption of alachlor in soil. *Journal of Environmental Science and Health*, 2012, 47 (6): 485—494
- [3] Lu L, Zhu L Z. Effect of soil components on the surfactant-enhanced soil sorption of PAHs. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12: 161—168
- [4] 汪翠萍, 宋存义, 李晖. 洁霉素在黏土和有机质土中的吸附特性研究. *土壤学报*, 2011, 48 (4): 879—882
Wang C P, Song C Y, Li H. Adsorption characteristics of lincomycin in clay soil and organic soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48 (4): 879—882
- [5] Sheng G, Johnston C T, Teppen B J, et al. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49: 2899—2907
- [6] Grundl T, Small G. Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon clay content. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1993, 14: 117—128
- [7] Liu Z Z, He Y, Xu J M, et al. The ration of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 163—171
- [8] Huang Y F, Liu Z Z, He Y, et al. Quantifying effects of primary parameters on adsorption-desorption of atrazine in soils. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13: 82—93
- [9] He Y, Liu Z Z, Su P, et al. A new adsorption model to quantify the net contribution of minerals to butachlor sorption in natural soils with various degrees of organo-mineral aggregation. *Geoderma*, 2014, 232/234: 309—316
- [10] 常春英, 郑殷恬, 吕贻忠. 三种胡敏酸对阿特拉津的吸附特性及机理研究. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30 (10): 2641—2645
Chang C Y, Zheng Y T, Lü Y Z. Adsorption characteristics and mechanism of atrazine on three types of humic acid (In Chinese). *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30 (10): 2641—2645
- [11] Brodeur J C, Sassone A, Hermida G N, et al. Environmentally-relevant concentrations of atrazine induce non-monotonic acceleration of developmental rate and increased size at metamorphosis in *Rhinella arenarum* tadpoles. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 92: 10—17
- [12] Huang P M, Wang T S C, Wang M K, et al. Retention of phenolic acids by noncrystalline hydroxyl-aluminum and-iron compounds and clay minerals of soils. *Soil Science*, 1977, 123: 213—219
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [14] Chen Z, Pawluk S. Structural variations of humic acids in two Alberta Mollisols. *Geoderma*, 1995, 65: 173—193
- [15] Huang W, Yu H, Weber Jr W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic

- contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 31: 129—148
- [16] Hamaker J W, Tompson J M. Adsorption of organic chemicals in the soil environment. New York: Marcel Dekke, 1972: 49—144
- [17] 孙玉川, 沈立成, 袁道先. 多环芳烃在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移及控制因素. *土壤学报*, 2014, 51 (4) : 795—805
- Sun Y C, Shen L C, Yuan D X. Rules and controlling factors of vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in the overlying soil in karst terranes (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (4) : 795—805
- [18] Gondar D, López R, Antelo J, et al. Effect of organic matter and pH on the adsorption of metalaxyl and penconazole by soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260 (18) : 627—633
- [19] Alam J B, Dikshit A K, Bandyopadhyay M. Effect of different inorganic and organic compounds on sorption of 2, 4-D and atrazine. *Journal of Environmental Science and Health*, 2013, 37: 541—560
- [20] 刘锐, 孟凡勇, 文晓刚, 等. 挥发性氯代烃在土壤中的吸附行为研究进展. *土壤学报*, 2012, 49 (1) : 165—172
- Liu R, Meng F Y, Wen X G, et al. A review of studies on sorption behaviors of volatile chlorinated hydrocarbons in natural soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49 (1) : 165—172
- [21] 包桂奇, 倪进治, 魏然, 等. 土壤不同有机质组分对菲的吸附特征研究. *中国环境科学*, 2013, 33 (5) : 861—867
- Bao G Q, Ni J Z, Wei R, et al. Sorption characteristics of phenanthrene by different soil organic matter fractions (In Chinese). *China Environmental Science*, 2013, 33 (5) : 861—867
- [22] Peng X J, Wang J, Fan B, et al. Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 210—214
- [23] 丁春霞, 龚道新, 肖浩, 等. 精喹禾灵在高岭土和蒙脱石中的吸附行为. *环境化学*, 2013, 32: 1067—1072
- Ding C X, Gong D X, Xiao H, et al. Adsorption of quinalop-*p*-ehyl on montmorillonite and kaolinite (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2013, 32: 1067—1072
- [24] Zhang R M, Yan W, Jing C Y. Mechanistic study of PFOS adsorption on kaolinite and montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 462 (20) : 252—258
- [25] Johnston C T, Sheng G, Teppen B J, et al. Spectroscopic study of dinitrophenol herbicide sorption on smectite. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 5067—5074
- [26] Sposito G. The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1984: 1—46
- [27] Liu Z Z, He Y, Xu J M, et al. How do amorphous sesquioxides affect and contribute to butachlor retention in soils? *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13: 617—628
- [28] 吴宏海, 林怡英, 吴嘉怡, 等. 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*, 2008, 15 (6) : 133—141
- Wu H H, Lin Y Y, Wu J Y, et al. A preliminary study of surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and DOM (In Chinese). *Earth Science Frontiers*, 2008, 15 (6) : 133—141
- [29] 石健, 张彦, 刘泉. 土壤与铝氧化物的不同配比对阿特拉津解吸的影响研究. *污染防治技术*, 2013, 26 (5) : 10—13
- Shi J, Zhang Y, Liu Q. Studies on the influences of different soil/Al-oxides ratios on the atrazine desorption characteristics ratio Al-oxides (In Chinese). *Pollution Control Technology*, 2013, 26 (5) : 10—13
- [30] 王强, 魏世强, 黄玉明. 无定型氧化铁—胡敏酸复合胶体对Cu²⁺的吸附特征. *中国环境科学*, 2007, 27: 752—756
- Wang Q, Wei S Q, Huang Y M. Adsorption characteristics of amorphous Fe₂O₃ and humic acid complex colloid to Cu²⁺ (In Chinese). *China Environmental Science*, 2007, 27: 752—756

Effects of Humic Acids and Minerals on Adsorption-desorption of Atrazine in Soil

HUANG Yufen LIU Zhongzhen[†] LI Yanliang WEI Lan YANG Shaohai

(Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture; Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Institute of Agricultural Resources and Environment, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract As a critical organic pollutant in soil environment, atrazine has aroused people's concern about its fate and ecological risk in recent years. Adsorption-desorption behavior of atrazine is a key factor governing translocation, transformation, fate and bioavailability of the substance in the soil, while it is affected not only by physico-chemical properties of the soil, but also by some important components of the soil, such as minerals and organic matter (SOM). There have been large volumes of studies demonstrating that SOM is the major factor governing adsorption of atrazine in the soil, and some others indicating that soil minerals may be almost equal to or higher than SOM in such an effect in the case that SOM is relatively low in content in the soil. However, most of the researches were concentrated merely on relationships of atrazine adsorption with soil minerals and content of SOM in natural soil. As soil is very diversified in type and very complex in composition, so far nothing has been done demonstrating quantitatively extents of the effects and contribution rates of SOM and minerals on and to atrazine adsorption. The aims of this study were to investigate characteristics of the adsorption-desorption of atrazine by SOM and minerals, so as to provide some theoretic basis for quantitative analysis of contribution rates of SOM and minerals in atrazine sorption, and some scientific evidence for better understanding and evaluating ecological risk of the organic pollutant in soils different in physic-chemical properties.

Six pure minerals (montmorillonite [Mont], kaolinite [Kaol], Ca-saturated of montmorillonite [Mont-Ca] and kaolinite [Kaol-Ca], amorphous hydrated Al and Fe oxides [AHOs-Al, AHOs-Fe]), and three types of soil humic acids (HAs), which were extracted from soils and purified, were selected as the representative sorbents for the study. Structures and physico-chemical properties of the sorbents were analyzed with an X-ray diffractometer (XRD), a surface area analyzer (BET), and total nitrogen and total carbon analyzers. And then adsorption-desorption behaviors of atrazine on these soil minerals and HAs were analyzed with the isothermal batch equilibrium method. Results show that the isotherms of atrazine sorption to all the tested sorbents could well be described with the Freundlich equation ($r \geq 0.982$, $p < 0.01$). Humic acid (HA) was the key factor influencing atrazine sorption in soils. A linear adsorption isotherm as was described with the Freundlich model was found ($N \approx 1$), with K_d being nearly constant despite changes in C_e . The adsorption of Atrazine was controlled mainly by the mechanism of distributive dissolution and highly reversible. The effects of the three HAs on adsorption of Atrazine and the effect of delaying desorption of Atrazine were significantly related to content of TOC, N, or H in the HAs. Clay minerals (especially Mont) also showed strong Atrazine adsorption capacities, with K_d rising with increasing C_e and an isotherm being S-shaped ($N > 1$), indicating that the adsorption is effected mainly by surface hydrophilic interaction. However, once saturated with Ca ions the clay minerals (Mont and Kaol) reduced their effective adsorbing sites on the surface and in the interlayer lattices and in turn their effects on adsorption and desorption of

Atrazine. K_d of AHOs decreased with increasing C_e values and leveled off when C_e reached a certain level. The isotherms all appeared in the shape of an L ($N < 1$), indicating that the adsorption is effected mainly by chemical bonding between the hydroxy on the surface of AHOs and atrazine molecule and moreover, the lowest in reversibility.

Key words Soil mineral; Humic acid; Atrazine; Sorption; Desorption

(责任编辑: 檀满枝)