

低浓度非离子表面活性剂对 甲基对硫磷在沉积物上吸附行为的影响*

杨成建 曾清如** 杨海君 杨波 唐中波

(湖南农业大学环境科学系 长沙 410128)

摘要 用振荡平衡方法,研究了非离子表面活性剂 Brij30、Tween-80 在沉积物上的吸附行为及其对甲基对硫磷在两种沉积物上吸附的影响。结果表明,Brij30、Tween-80 在两种沉积物上的吸附等温线均符合 S 型吸附方程; Brij30、Tween-80 主要通过沉积物矿物表面的吸附与积聚和在有机质中的分配而吸附。Brij30 Tween-80 加入浓度低于 CMC 时,甲基对硫磷在沉积物的吸附量减少,这是 Brij30、Tween-80 分子与甲基对硫磷分子在沉积物表面争夺活性吸附点位的结果;Brij30、Tween-80 加入浓度大于 CMC 时,表面活性剂在沉积物表面形成的表面胶束对甲基对硫磷的吸附作用及表面活性剂对沉积物胶体的分散作用,使甲基对硫磷在沉积物上的吸附增加。

关键词 非离子表面活性剂 甲基对硫磷 吸附 沉积物

Effect of low concentration nonionic surfactants on adsorption behavior of parathion-methyl in sediments. YANG Cheng-Jian, ZENG Qing-Ru, YANG Hai-Jun, YANG Bo, TANG Zhong-Bo (Department of Environmental Science, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China), *CJEA*, 2007, 15(4): 105~108

Abstract By using batch adsorption method, adsorption isotherms of two nonionic surfactants (Brij30, Tween-80) in two sediments were investigated and parathion-methyl adsorption behavior between the sediments and water with or without Brij30 or Tween-80 compared. Results show that the S-model is appropriate for describing adsorption isotherms of Brij30 and Tween-80 in sediments. Adsorptions of Brij30 and Tween-80 are the results of their adherence or aggregation on sediment mineral matter and partitioning in sediment organic matter. When Brij30, Tween-80 concentrations are lower than CMC, parathion-methyl adsorption on sediments decreases as Brij30 and Tween-80 molecules compete against parathion-methyl molecules for adsorbent bit attainment. However, because Brij30 and Tween-80 surface micelle in the two sediments adsorbs parathion-methyl and surfactants disperse the sediment colloids, the adsorption of parathion-methyl to sediments increases as Brij30, Tween-80 concentrations are higher than CMC.

Key words Nonionic surfactant, Parathion-methyl, Adsorption, Sediment

(Received Nov. 28, 2005; revised Feb. 11, 2006)

人类排放的工业、农业和生活污水中含有大量的表面活性剂和有机污染物,进入水环境后可造成水体的复合污染,表面活性剂对有机物在土壤/沉积物上吸附行为的影响已成为当今环境科学研究的热点^[1~6,11]。已有的研究主要集中在有机物吸附行为与表面活性剂浓度、土壤/沉积物有机质含量及水/土体系的 pH、无机盐含量等方面的相互关系上,且主要从分配作用和表面吸附作用角度来进行探讨。如有研究发现非离子表面活性剂 Triton X-100 的浓度 < 2CMC 时菲在低有机质含量土壤上的吸附增加,在高有机质含量土壤上的吸附减少,而 Triton X-100 的浓度 > 2CMC 时菲在两种土壤的吸附量均减少^[1];沈学优等^[2]认为非离子表面活性剂 Triton X-100、Brij30 的浓度为 0.3 倍 CMC 时,极性有机物苯酚在沉积物上的吸附出现最大值;表面活性剂存在条件下,体系 pH、离子强度对可离子化有机物在土壤上的吸附具有重要影响^[4]。在污染水体中非离子表面活性剂的浓度往往不是很高但很普遍^[3],这些低浓度表面活性剂吸附在沉积物颗粒物之后,占据了一定的吸附位点,可能会对其他污染物的吸附造成一定的空间位阻,也可能通过改变沉积物颗粒表面的机械性质、电性质以及化学性质,而增加其他污染物的吸附^[7]。本文以 Brij30、Tween-80 为代表,研究了低浓度非离子表面活性剂在沉积物上的吸附行为及其对有机磷农药(以甲基对硫磷为代表)在沉积物上吸附的

* 湖南省科技计划项目(04SK3019)资助

** 通讯作者

收稿日期:2005-11-28 改回日期:2006-02-11

影响,为探讨有机农药-表面活性剂复合污染中有机农药的迁移行为提供理论参考。

1 实验材料与方法

沉积物样品采集与制备:样品采集于浏阳河渡口(沉积物 1)、浏阳河岛(沉积物 2)靠水岸表层沉积物,自然风干,用研钵捣碎研细,过 80 目孔径筛,沉积物 1 和沉积物 2 的有机碳含量(低温外热重铬酸钾氧化-比色法)分别为 $2.40 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ 和 $1.61 \times 10^4 \text{ mg/kg}$, pH 分别为 5.88 和 6.25。

主要药品与仪器:非离子表面活性剂 Brij30、Tween-80 为分析纯,分子量和 CMC 分别为 362.5、23.53 mg/L, 1310、15.72 mg/L;甲基对硫磷购于农业部药检所(纯度 > 99.5%)。主要仪器包括 HY-HB 双向国际型振荡器、755 分光光度计、752 紫外光栅分光光度计、1cm 石英比色皿和 LXT-II 离心沉淀机。

在 50 mL 磨口具塞三角瓶中分别加入 0.5 g 沉积物、10 mL 不同浓度的甲基对硫磷溶液、10 mL 一定浓度的 Tween-80(或 Brij30)溶液和 5 mL 0.025 mol/L CaCl_2 溶液,塞紧瓶塞,在 25°C 和 150 r/min 条件下,于水浴恒温振荡器上恒温振荡 24 h。吸附液倒入 10 mL 离心管中,离心 20 min (3000 r/min);取上清液测定甲基对硫磷浓度。为扣除 Tween-80(或 Brij30)对甲基对硫磷测定的影响,同时做空白和对照实验,实验过程中甲基对硫磷的挥发和降解可忽略。在 50 mL 磨口具塞三角瓶中分别加入 0.5 g 沉积物、20 mL 不同浓度的 Tween-80(或 Brij30)溶液和 5 mL 0.025 mol/L CaCl_2 溶液,塞紧瓶塞;在 25°C 和 150 r/min 条件下,于水浴恒温振荡器上恒温振荡 24 h,吸附液倒入 10 mL 离心管中,离心 20 min (3000 r/min);准确移取一定量的上清液于 10 mL 比色管中,定容,加显色剂,测定 Tween-80 或 Brij30 浓度。

水体中甲基对硫磷的测定采用紫外分光光度法^[8],测定条件为波长 276 nm, 1 cm 石英比色皿;Brij30 和 Tween-80 的测定采用 KI-I_2 分光光度法^[12],测定方法为在 10 mL 定容好的待测液中加入 0.25 mL 显色剂(I_2 、KI 混合液),显色反应 3 h,用 721 分光光度计于 500 nm 处测定。

沉积物对甲基对硫磷、Brij30 和 Tween-80 的吸附量由式(1)计算:

$$Q = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (1)$$

式中, C_0 为甲基对硫磷、Brij30 和 Tween-80 的起始浓度(mg/L), C_e 为平衡质量浓度(mg/L), V 为吸附实验中所加甲基对硫磷、Brij30 和 Tween-80 溶液的体积(mL), m 为吸附实验所加沉积物样品的质量(kg), Q 为甲基对硫磷、Brij30 和 Tween-80 在沉积物上的吸附量(mg/kg)。

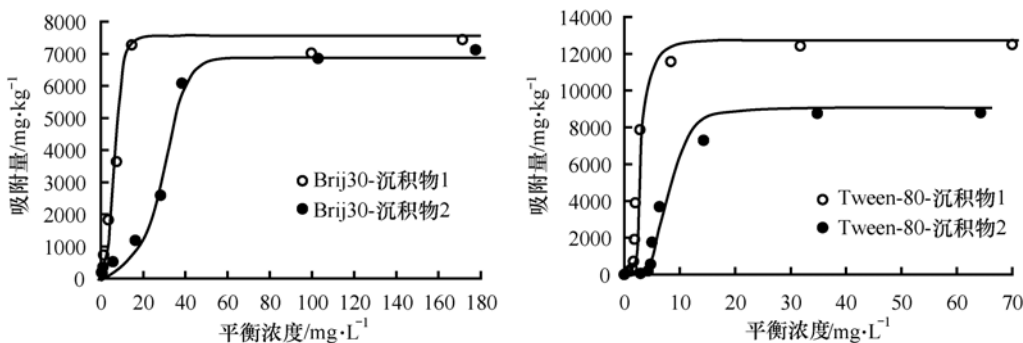


图 1 Brij30、Tween-80 在两种沉积物上的吸附等温线

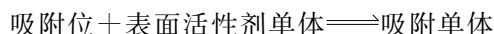
Fig.1 Isotherms of Brij30, Tween-80 adsorption on two sediments

2 结果与分析

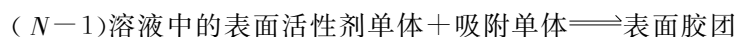
2.1 Brij30、Tween-80 在沉积物上的吸附行为

Brij30、Tween-80 在沉积物 1、2 上的吸附等温线见图 1, 此类曲线常称为 S 型吸附等温线^[9,10], 该吸附模型认为非离子表面活性

剂在固液界面的吸附可分两个阶段进行:第一阶段是单个的表面活性剂分子通过范德华力、氢键等作用而吸附。



该过程的吸附平衡常数用 K_1 表示。第二阶段是溶液中的表面活性剂分子与吸附了的表面活性剂单体通过其碳氢链疏水作用形成表面胶团(或半胶团、吸附胶团等)。



该过程的吸附平衡常数用 K_2 表示, N 表示表面胶团的聚集数。S 型吸附等温线可用下述方程描述:

$$Q = \frac{Q_0 K C_e^N}{1 + K C_e^N} \quad (2)$$

(2)式可变形为:

$$\lg [Q / (Q_0 - Q)] = \lg K + N \lg C_e \quad (3)$$

式中, Q 为表面活性剂的总吸附量, Q_0 为表面活性剂的饱和吸附量, C_e 为表面活性剂的平衡浓度, K ($K = K_1 K_2$) 为吸附平衡常数。以 $\lg[Q/(Q_0 - Q)]$ 对 $\lg C_e$ 作图应得一直线, 由直线的斜率可得 N , 由截距可得 K 。用方程(2)对 Brij30 和 Tween-80 在两种沉积物上的吸附等温线进行拟合, 拟合结果见表 1。由图 1 和表 1 可知, Brij30 在沉积物 1、2

表 1 Tween-80 与 Brij30 在两种沉积物上的 S 型吸附等温线拟合结果

Tab.1 Fitted parameters of Tween-80 and Brij30 sorbed by 2 sediments using S model equation

沉积物 Sediment	Tween-80				Brij30			
	K	N	Q_0	R^2	K	N	Q_0	R^2
沉积物 1	0.0349	2.5809	12000	0.9378	8.39×10^{-2}	1.1584	7400	0.9575
沉积物 2	7.09×10^{-5}	4.4614	9000	0.9778	2.33×10^{-2}	1.3100	6800	0.9263

Tween-80 在两种沉积物上的饱和吸附量 Q_0 和表面胶团的聚集数 N 均大于 Brij30, Brij30、Tween-80 在沉积物上的饱和吸附量与沉积物有机质含量呈正比, 有机质含量高吸附量大。非离子表面活性剂在沉积物上的吸附涉及两个方面^[11]: 一方面是非离子表面活性剂在沉积物矿物上的吸附与聚集, 它是基于非离子表面活性剂的高极性和大分子量; 另一方面是非离子表面活性剂通过疏水链在沉积物有机质中的分配而吸附。Tween-80、Brij30 在沉积物上的吸附是这两种机制共同作用的结果。Tween-80 和 Brij30 的疏水基链碳数、聚氧乙烯链碳数分别为 17、12 和 20、4^[10]。Tween-80 比 Brij30 具有较高的极性

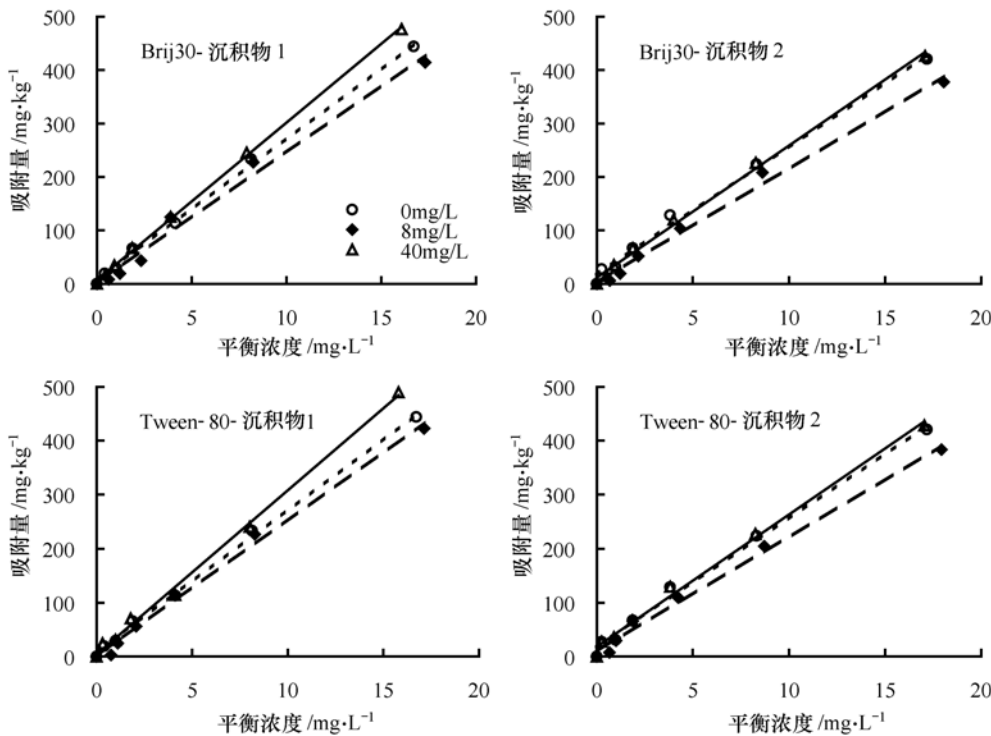


图 2 不同浓度 Brij30、Tween-80 存在下甲基对硫磷的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of parathion-methyl in sediments with various Brij30 and Tween-80 (较长的聚氧乙烯链)和较大的分子量, 其在沉积物矿物表面的吸附强于 Brij30, 因而 Tween-80 在沉积物上表面胶团的聚集数 N 比 Brij30 大^[11], 加之 Tween-80 的疏水基链碳数也大于 Brij30, 其在沉积物有机质中的分配作用也强于 Brij30, 因而其饱和吸附量大于 Brij30。

2.2 Brij30、Tween-80 存在下甲基对硫磷在沉积物上的吸附

在不同 Brij30、Tween-80 浓度下甲基对硫磷在沉积物 1、2 上的吸附等温线见图 2, 吸附方程及相关系数见表 2。由图 2 和表 2 可知, Brij30、

表 2 Brij30、Tween-80 存在下甲基对硫磷在沉积物上的吸附方程*

Tab.2 The sorption isotherm equation of parathion-methyl in Brij30 and Tween-80 solution

非离子表面活性剂 Nonionic surfactant	沉积物 Sediment	C_B (C_T)	吸附方程 Adsorption equation	相关系数 R^2 Correlation coefficient	K_d 变化率/% Changing rate of K_d
Brij30	沉积物 1	0	$Q = 26.202 C_e + 9.793$	0.9982	
		8	$Q = 24.613 C_e + 1.613$	0.9945	-6.064
		40	$Q = 29.253 C_e + 9.314$	0.9995	+11.644
	沉积物 2	0	$Q = 23.475 C_e + 22.952$	0.9953	
		8	$Q = 21.366 C_e + 3.105$	0.9917	-8.984
		40	$Q = 24.377 C_e + 15.691$	0.9971	+3.842
Tween-80	沉积物 1	0	$Q = 26.202 C_e + 9.793$	0.9982	
		8	$Q = 25.238 C_e + 0.836$	0.9932	-3.679
		30	$Q = 30.272 C_e + 5.284$	0.9965	+15.533
	沉积物 2	0	$Q = 23.475 C_e + 22.952$	0.9953	
		8	$Q = 21.047 C_e + 12.727$	0.9925	-10.343
		30	$Q = 24.008 C_e + 23.868$	0.9927	+2.271

* C_B 、 C_T 分别为 Brij30、Tween-80 的加入浓度。

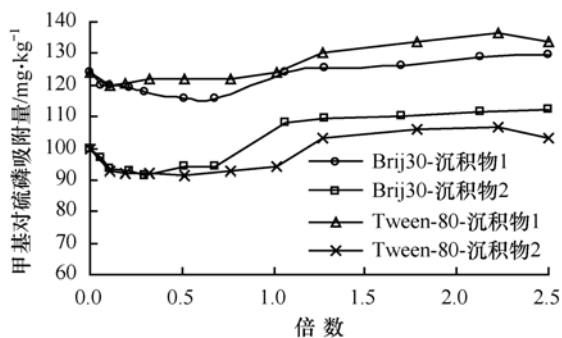


图 3 等初始浓度甲基对硫磷的吸附量与 Brij30、Tween-80 浓度的关系*

Fig.3 Relationship between the Brij30, Tween-80 concentration and the adsorption capacity of parathion-methyl with the same preliminary concentration

*非离子表面活性剂的浓度以其 CMC 的倍数表示。

胶体,使其表面积增大,吸附位增多。(1)与(2)的作用结果使有机农药的吸附量降低,(3)与(4)的作用结果使有机农药的吸附量增大。Brij30、Tween-80 加入浓度低于 CMC 时,由于 Brij30、Tween-80 分子与甲基对硫磷分子在沉积物表面争夺活性吸附点位(见图 4A),竞争吸附使得甲基对硫磷在沉积物上的吸附量减少;Brij30、Tween-80 加入浓度大于 CMC 时,Brij30、Tween-80 在沉积物表面形成表面胶束,由于表面胶束对甲基对硫磷的吸附作用(见图 4B)和 Brij30、Tween-80 分散沉积物胶体,使其表面积增大,吸附位增多,因而甲基对硫磷在沉积物上的吸附量增加。

3 小结

非离子表面活性剂 Brij30、Tween-80 在两种沉积物上的吸附等温线符合 S 型吸附方程。Brij30、Tween-80 主要通过沉积物矿物表面吸附与集聚和在有机质中的分配而吸附。达到吸附平衡时 Tween-80 的平衡浓度大于 Brij30; Tween-80 在沉积物上的饱和吸附量 Q_0 和表面胶团的聚集数 N 也大于 Brij30。Brij30、Tween-80 加入浓度低于 CMC 时,甲基对硫磷在沉积物的吸附量减少,这是 Brij30、Tween-80 分子与甲基对硫磷分子在沉积物表面争夺活性吸附点位的结果;而 Brij30、Tween-80 加入浓度大于 CMC 时,甲基对硫磷在沉积物上的吸附量增加,这是 Brij30、Tween-80 在沉积物表面形成的表面胶束对甲基对硫磷的吸附作用和 Brij30、Tween-80 分散沉积物胶体,使其表面积增大,吸附位增多的原因。

参 考 文 献

- 1 陈宝琛,朱利中,陶 澍,等.非离子表面活性剂对非在水/土壤界面间的吸附行为的影响.环境科学学报,2003,23(1):1~5
- 2 沈学优,马战宇,陈 平,等.表面活性剂对极性有机物在沉积物上吸附的影响.环境科学,2003,24(5):131~135
- 3 吴茂英,李堃宝.表面活性剂污染及其治理研究进展.自然杂志,2002,24(3):138~141
- 4 陈 慧,周文军,姜 梅,等.表面活性剂对可离子有机化合物在黄土中吸附行为的影响.环境化学,2003,22(5):434~439
- 5 周文军,姜 梅,展惠英,等.对硝基苯胺在表面活性剂改性黄土中的吸附行为.西北师范大学学报,2002,38(2):54~57
- 6 曹 罡,莫汉宏,安凤春.阴离子表面活性剂对 2,4-D 在土壤中吸附的影响.环境化学,2002,21(4):356~359
- 7 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
- 8 曾清如,周细红,杨仁斌,等.CTMAB-膨润土对水溶液中 4 种农药的吸附特征.农药学报,2000,2(3):80~84
- 9 朱步瑶,顾惕人.表面活性剂在固液界面上的吸附理论.化学通报,1990,53(9):1~8
- 10 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理.北京:化学工业出版社,2003.90~93
- 11 Lee J. F., Liao P. M., Kuo C. C., et al. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229(2): 445~452
- 12 Chang J. H., Ohno M., Esumi K., et al. Interaction of iodine with nonionic surfactant and polyethylene glycol in aqueous potassium iodide solution. J. Am. Oil Chem. Soc., 1988, 65(10): 1664~1668

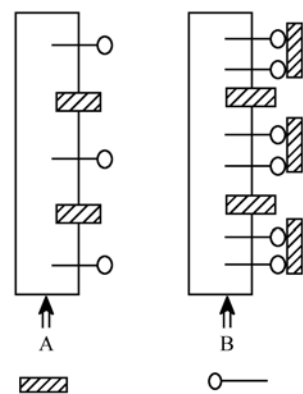


图 4 Brij30、Tween-80 存在下甲基对硫磷在沉积物上的吸附示意图

Fig.4 The sorption sketch map of parathion-methyl in Brij30, Tween-80 solution

甲基对硫磷分子 Brij30、Tween-80分子