



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202004066

中图分类号 X523

文献标识码 A

李俊仪, 王毅力. 磁性环氧丙基三甲基氯化铵- β -环糊精复合水凝胶对草甘膦的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 2969-2979.

LI Junyi, WANG Yili. Adsorption performance of magnetic glycidyl trimethyl ammonium chloride- β -cyclodextrin composite hydrogel toward glyphosate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 2969-2979.

磁性环氧丙基三甲基氯化铵- β -环糊精复合水凝胶对草甘膦的吸附性能

李俊仪, 王毅力*

北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083

第一作者: 李俊仪(1992—), 女, 博士研究生。研究方向: 环境污染控制与生态修复。E-mail: junyi6521@126.com

*通信作者: 王毅力(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境污染控制与生态修复。E-mail: wangyilimail@126.com

摘 要 为有效去除水中的草甘膦, 合成了一种磁性环氧丙基三甲基氯化铵- β -环糊精复合水凝胶 (MGTA-CDCH), 且对其进行了结构表征, 探究了溶液初始 pH、草甘膦浓度等对 MGTA-CDCH 吸附性能的影响。结果表明: 在 pH=3~10.5 时, MGTA-CDCH 的 Zeta 电位均能够保持在 27 mV 以上; MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附过程符合 Sips 等温线模型, 饱和吸附量为 $179.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且在 1 h 内可达到饱和吸附容量的 96.6%; 由于草甘膦属于阴离子有机物, MGTA-CDCH 中季胺基团和羟基基团可以与其发生静电和氢键作用, 因此, 溶液 pH 对吸附作用影响较大, pH=3~7 为吸附的适用范围, 此后, 随着 pH 的升高, MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附量明显下降。此外, 腐殖酸对 MGTA-CDCH 吸附草甘膦存在较为明显的抑制效果, 但抑制效果随着腐殖酸浓度的升高而减弱; MGTA-CDCH 在 5 次循环再生后仍能保持 86% 的吸附容量。上述研究结果表明, MGTA-CDCH 在含草甘膦废水处理中具有潜在的应用价值。

关键词 阳离子化环糊精; 复合水凝胶; 草甘膦; 吸附性能; 静电作用; 氢键

草甘膦是一种非选择性的广谱除草剂, 因其具有与土壤快速结合、不挥发、不易光解等特性^[1], 在全世界范围内被广泛应用。有研究^[2-3]表明: 每生产 1 t 草甘膦原药, 要至少排放 4 倍的高浓度废水, 其中的草甘膦含量约为 0.9%, 该废水可生化性差、治理难度大。当农田施加草甘膦以后, 其通过介质迁移而进入到水体中。张石云等^[4]在哈尼梯田采集水源水库及梯田汇水处水样, 草甘膦检出率为 100%; 王静等^[5]和陈界江等^[6]分别在浙江省饮用水源、太湖及阳澄湖水源地水样中检测到少量草甘膦。MESNAGE 等^[7]的研究表明, 即使浓度低于监管限值, 商业制剂中的草甘膦也会对肝肾有致癌、致畸和致瘤作用。鉴于草甘膦在饮用水源地的高检出和潜在毒理效应, 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中规定草甘膦浓度限值为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此, 草甘膦的去除也成为近年的水处理领域的热点问题^[1, 8]。

在草甘膦的去除技术中, 吸附法^[9-10]被证明是一种高效廉价的技术。草甘膦作为阴离子型有机磷化合物, 带有正电荷的吸附材料可以通过静电吸附作用实现对其的高效吸附。2016 年以来,

收稿日期: 2020-04-12; 录用日期: 2020-05-30

基金项目: 北京市科技计划课题 (Z181100005518007); 国家重点研发计划 (2017YFC0505303)

DONG 等^[11]制备了以季铵基团 ($-N^+(\text{CH}_3)_3$) 为核心的高正电荷水凝胶吸附剂: MGO-CH^[12]、MCH-La^[13] 和载有 $\text{La}^{3+}(\text{ion})/\text{La}(\text{OH})_3\text{-W}/\text{La}(\text{OH})_3\text{-EW}$ 的 MCH, 其与 AR88 、 F^- 和 PO_4^{3-} 之间存在显著的静电吸附作用, 但目前尚未使用此类水凝胶吸附剂对草甘膦进行吸附研究。

近年来, 环糊精作为聚合物的单体而受到关注^[14-17], 环糊精具有疏水性内腔和亲水性外表面的特定截锥形结构, 可用于与各种具有适当大小和极性的分子相互作用形成可逆的主-客体包含物^[15]。同时, 环糊精内部和外部的基团可以通过各种官能团进行修饰, 使环糊精具有额外的特殊性能^[18]。以 β -环糊精为单体制备的新型环糊精基聚合物 (EA-CDP)^[16] 和两亲性高交联多孔环糊精聚合物 (PBCD-B-D)^[17] 在有机污染物的吸附中发挥了环糊精包合作用及疏水性和氢键等其他作用, 取得了良好的吸附效果, 然而其对草甘膦的吸附性能尚需验证。

基于上述研究, 本研究以阳离子化的 β -环糊精为单体, 通过自由基接枝共聚, 制备了环氧丙基三甲基氯化铵- β -环糊精复合水凝胶 (MGTA-CDCH), 耦合季铵基团的正电荷特征与 β -环糊精的氢键专属吸附作用, 进行了草甘膦的吸附研究; 通过静态吸附实验, 评价了 MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附效果、探讨其吸附特征, 并分析相应的吸附机制, 以期对草甘膦的高效去除提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂

β -环糊精、2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵 (GTA)、氢氧化钠、过硫酸钾、磷酸二氢钾、氯化钠、无水乙醇、腐殖酸和纳米 Fe_3O_4 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 另外, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -四甲基乙二胺 (TEMED) 及草甘膦试剂均购于上海麦克林生化科技有限公司, 且均为分析纯试剂。甲醇为色谱纯, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。高效液相色谱测试实验用水为超纯水。相关试剂的主要结构参数见表 1。

草甘膦废水的配置。称取 0.2 g 草甘膦试剂置于烧杯中加入去离子水溶解后, 将其定容到 1 L 容量瓶中, 制备成浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草甘膦标准溶液。在后续吸附实验中, 从标准液中移取相应体积的溶液稀释至定容刻度, 即可得到相应浓度的草甘膦溶液。

1.2 实验方法

磁性阳离子环糊精基复合水凝胶 (MGTA-CDCH) 的制备。称取 2.5 g 的 β -环糊精于质量分数为 40% 的 NaOH 溶液中, 再加入 3.5 g GTA、2 mL 无水乙醇和 5 mL 去离子水, 在 70°C 下反应 4 h, 将 pH 调至 7 后, 真空干燥 24 h 至恒重, 获得阳离子化环糊精 (GTA-CD)。准确称取 5 g GTA-CD, 向其中加入 0.05 g 交联剂 MBA。待交联剂 MBA 全部溶解后 (搅拌均匀后), 加入加速剂 0.02 mL TEMED 和 0.2 g 纳米 Fe_3O_4 。当以上物质混合均匀后, 加 0.6 mL 饱和过硫酸钾 (KPS) 溶液作为引发剂。在 60°C 水浴中搅拌反应 15 min。将生成的 MGTA-CDCH 转移到玻璃瓶中, 浸没在纯水里, 每 8 h 换一次水, 然后将磁性水凝胶冷冻干燥, 磨成颗粒备用。

在进行吸附动力学实验时, 取 1 000 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草甘膦水样, 采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节水样 pH 后, 按投加量加入 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MGTA-CDCH。在恒温 ($(25 \pm 1)^\circ\text{C}$) 振荡箱中, 在 $\text{pH}=7.0 \pm 0.2$ 和转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下振荡。在不同反应时间点取样, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤, 所得样品存放于 $(4 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 冰箱内备用。此外, 所使用的进行动力学模拟的模型方程^[12] 如

表 1 相关试剂的主要参数

Table 1 Main structural parameters for the reagents

试剂名称	分子式	相对分子质量
草甘膦	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3\text{P}$	169
β -环糊精	$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$	1 134
2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClNO}$	151.6
纳米 Fe_3O_4	Fe_3O_4	231.5

式 (1)~式 (3) 所示。准一级动力学模型见式 (1), 准二级动力学模型见式 (2), Weber-Morris 方程见式 (3)。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (3)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为草甘膦的平衡吸附量和 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学模型的平衡常数, h^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的平衡常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$; k_p 为 Weber-Morris 方程的平衡常数, h^{-1} 。

在进行吸附等温线实验时, 取一系列不同浓度的草甘膦水样, 向其中分别加入 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MGTA-CDCH, 其余测定条件同上。此外, 进行等温线拟合的模型方程^[12]如式 (4)~式 (6) 所示。Langmuir 方程见式 (4), Freundlich 方程见式 (5), Sips 方程见式 (6)。

$$q_e = \frac{k_L q_m c}{1 + k_L c} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{k_s C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha_s C_e^{\beta_s}} \quad (6)$$

式中: q_e 和 q_m 分别为吸附平衡时草甘膦的吸附量和最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_L 、 k_F 和 k_s 分别为 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型常数; C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R_L 为 Langmuir 模型中的分离系数; n 为 Freundlich 吸附指数; α_s 为平衡常数; β_s 为吸附平衡分解常数。

pH、共存有机物对吸附量的影响实验。取一系列 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草甘膦水样加入 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MGTA-CDCH, 使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节初始 pH, 共存有机物浓度为 $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 待吸附平衡后, 取样测定不同条件下草甘膦的吸附量。

在进行吸附再生实验时, 吸附实验方法同上, 在吸附结束后, 在磁场下进行固液分离, 直接在固体样品中加入配制好的脱附液进行脱附, 在一定时间后, 同样固液分离并进行下一次的吸附实验, 一共重复 5 次。脱附率按脱附量与吸附量的比值进行计算。

1.3 分析测试方法

为表征样品表面形貌, 采用蔡司 Merlin 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行观察分析。为了解样品的相关物理化学性质如荷电特性、比表面积和孔径分布、磁强度特征等性质, 其中, Zeta 电位测试测定使用 Zetasizer Nano Z 分析仪 (英国马尔文) 测量吸附剂的表面电荷; BET 比表面积使用美国麦克公司 ASAP-2460 全自动比表面积与孔隙度仪分析测定。

草甘膦浓度的测定使用高效液相色谱法测定 (GB/T 20684-2017), 以 $\text{pH}=1.9$ 的磷酸二氢钾水溶液和甲醇为流动相, 使用色谱柱 Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 ($150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $2.6 \mu\text{m}$), 紫外检测器波长 195 nm , 对样品中草甘膦进行高效液相色谱的分离与测定。流速 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为室温, 进样体积 $20 \mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的制备与表征

图 1 为 MGTA-CDCH 的 SEM 图。由图 1 可知, 在 MGTA-CDCH 表面有明显的褶皱和不同的球状聚集体, 球形直径分布在 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 。

图 2 为 MGTA-CDCH 的 N_2 吸附-脱附等温线、孔径分布及其在不同 pH 条件下 Zeta 电位的变化

情况。如图2(a)所示, MGTA-CDCH的吸附等温线为I型^[19], 这说明材料中存在大量微孔, 这类等温线在接近饱和蒸汽压时, 由于微粒之间存在缝隙, 会发生类似于大孔的吸附, 等温线会迅速上升。MGTA-CDCH的比表面积和平均孔径(图2(b))分别为 $0.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.52 nm 。传统水凝胶常具有较小($0.47 \sim 4.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的比表面积^[11, 20], 结合扫描电镜图与BET所得参数可知, MGTA-CHCH脱水所得的颗粒间发生团聚, 粒径较大, 比表面积和孔体积相对较小。此外, MGTA-CDCH的平均孔径(0.52 nm)小于 β -环糊精的空腔尺寸(0.65 nm), 有研究^[21]表明, β -环糊精在强碱条件下易形成6号位羟基取代物, 此时仅有2、3号位羟基可形成分子内氢键, 这可能导致 β -环糊精本身的空腔结构缩小, 同时, 在凝胶的合成过程中, 可能在环糊精空腔内部发生了聚合而导致孔径降低。

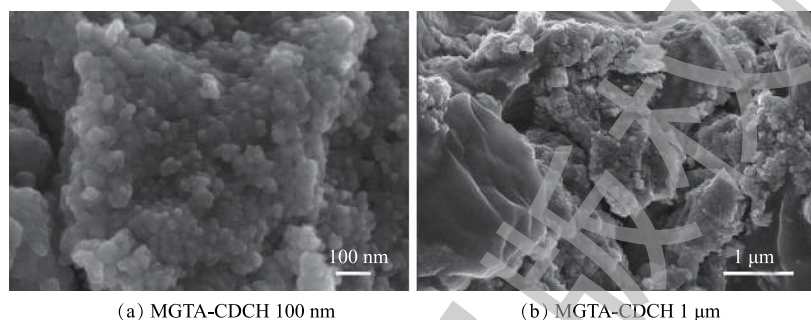


图1 MGTA-CDCH的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of MGTA-CDCH

Zeta 电位是影响吸附剂与吸附质之间静电作用的关键影响因素。实验测定了 pH 为 3~10.5 下 MGTA-CDCH 的 Zeta 电位, 结果如图2(c)所示。MGTA-CDCH 的 Zeta 电位在整个测试区间内均保持在 27 mV 以上, 其主要原因是, MGTA-CDCH 表面的季胺基团使吸附剂具有较高的表面正电荷^[11]。当 pH 为 3.0~4.0 时, MGTA-CDCH 的 Zeta 电位从 38.1 mV 降低至 30.3 mV; 当 pH 为 4.0~7.0 时, MGTA-CDCH 的 Zeta 电位基本稳定在 30.3 mV 左右; 当 pH 在 7.0~8.3 时, MGTA-CDCH 的 Zeta 电位缓慢下降至 28.0 mV 左右, 并在此后随 pH 的升高, Zeta 电位保持稳定。MGTA-CDCH 中的环糊精中含有羟基基团, 在强酸性条件下其会发生质子化, 从而增强 MGTA-CDCH 的正电性; 随着 pH 的升高, 在弱酸和中性条件下羟基质子化程度有所减弱、在碱性条件下发生氢离子离解, 产生氧负离子, 从而在一定程度上降低了 MGTA-CDCH 的正电性。在碱性条件下, OH⁻对 MGTA-CDCH 表面正电荷的屏蔽作用似乎并不明显。

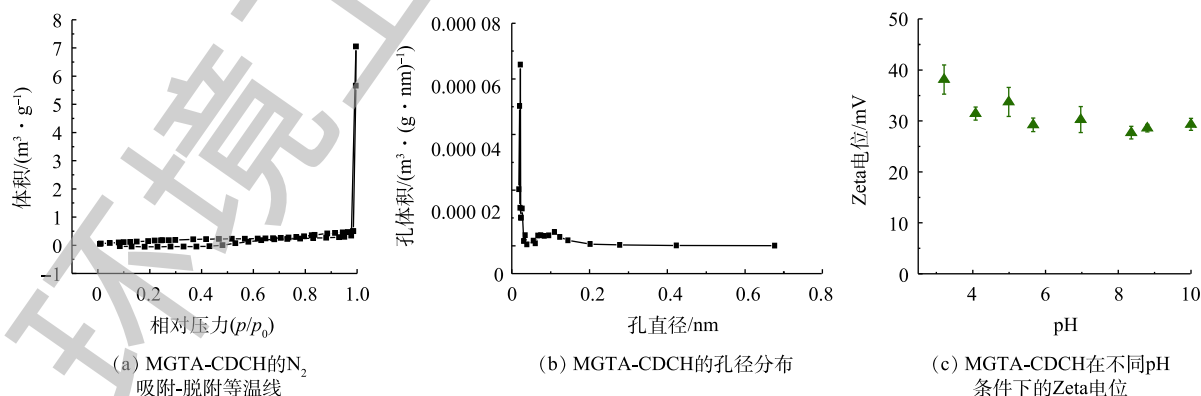


图2 MGTA-CDCH的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布及其在不同pH条件下的Zeta电位

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MGTA-CDCH, and the Zeta potential versus pH of MGTA-CDCH

2.2 吸附等温线

图 3 显示了草甘膦的初始浓度为 0~200 mg·L⁻¹ 时，MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附等温线。由图 3 可知，吸附量随草甘膦平衡浓度从 0~15 mg·L⁻¹ 的增加而急剧增加。在草甘膦平衡浓度为 13.1 mg·L⁻¹ 时，MGTA-CDCH 的吸附容量接近 179.2 mg·g⁻¹ 的稳定值，如表 2 所示，与相关研究[8-9, 22, 27] 报道的吸附剂相比，MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附能力最高。MGTA-CDCH 对草甘膦废水的吸附等温线由 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型拟合，相应的拟合结果见表 3。Sips 模型具有最高的拟合系数 ($R^2=0.927$)，拟合效果最好。这些结果证明，草甘膦在 MGTA-CDCH 上的吸附可以同时用单层和多层协同吸附模型来描述[28]。

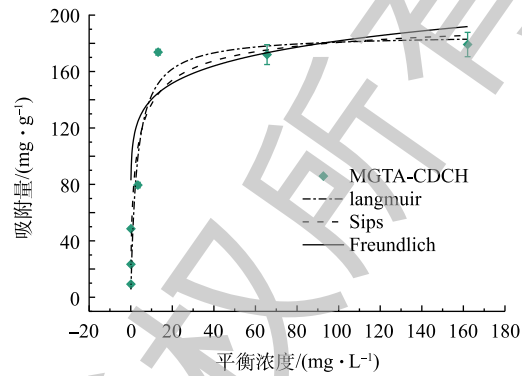


图 3 MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附等温线
Fig. 3 Adsorption isotherm of glyphosate onto MGTA-CDCH

表 2 MGTA-CDCH 与其他相关吸附剂对草甘膦吸附量的对比

Table 2 Comparison of the adsorption capacities of different adsorbents toward glyphosate						
吸附剂	pH	温度/℃	反应时间/h	吸附剂投加量/(g·L ⁻¹)	q_m /(mg·g ⁻¹)	来源
给水厂废弃铁铝泥	7.0	25	36	0.5	37.9	[9]
活性炭	8.0	50	1.7	1.4	0.0173	[8]
脱水铝泥	5.2	22	52	5	85.88	[22]
天然黄铁矿	—	30	5	1	4.73	[23]
红壤和生物炭	—	25	12	10	5.03~6.13	[24]
改性膨润土	12	25	2	0.5	4.53	[25]
MnO ₂ /Al ₂ O ₃	2.5	25	24	5	75.4	[26]
高指{201}二氧化钛	7.0	25	24	1	7.89	[27]
MGTA-CDCH	7.0	25	24	0.5	179.2	本研究

表 3 MGTA-CDCH 对草甘膦的 Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温线拟合数据

Table 3 Langmuir, Freundlich and Sips adsorption isotherm parameters for glyphosate adsorption onto MGTA-CDCH									
Langmuir			Freundlich			Sips			
q_e	k_L	R_L^2	k_F	$1/n$	R_F^2	k_s	β_s	α_s	R_S^2
186.3	0.33	0.908	108.29	0.11	0.768	201.9	0.61	0.52	0.927

2.3 吸附动力学

图 4 为初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 草甘膦在 MGTA-CDCH 上的吸附动力学拟合结果。如图 4(a) 所示，吸附容量在 1 h 内迅速增加，达到最大吸附容量的 96.6%。拟一级动力学模型 ($R^2=0.970$) 和拟二级动力学模型 ($R^2=0.973$) 均能描述草甘膦在 MGTA-CDCH 上的吸附过程，且计算得到的平衡吸附量 (93.53 mg·g⁻¹ 和 93.65 mg·g⁻¹) 与实验测得的平衡吸附量 (94.10 mg·g⁻¹) 接近，这表明 MGTA-CDCH 吸附草甘膦吸附过程主要以物理吸附作用和化合键力的化学吸附作用为主导[12, 29]。Weber-

Morris 吸附动力学模型的拟合结果如图 4(b) 所示, 存在 3 个线性区域, 斜率分别为 211.39、3.93 和 0.17, 这意味着在上述吸附过程中发生了 3 个连续的传质速率控制步骤: 液膜或外部扩散、颗粒内或内部扩散, 以及进入内表面活性中心的过程^[27]。由图 4(b) 可知, 第 1 个线性部分具有最陡的斜率, 对应于初始快速动力学特征。在这个扩散阶段, 草甘膦从溶液迁移到 MGTA-CDCH 粒子周围的边界层, 或穿过边界层迁移到 MGTA-CDCH 的外表面与其外表面结合。第 2 直线段坡度较低, 草甘膦连续从外表面迁移到内表面^[28, 30], 由于 MGTA-CDCH 的孔容孔径较小, 导致颗粒内或内部扩散受到限制。第 3 个线性部分是最后阶段, 草甘膦进入 MGTA-CDCH 内表面的活性位点, 完成吸附。在这一阶段, 缓慢的吸附动力学是由速率限制的扩散传质引起的。如图 4(b) 所示, 该曲线未穿过原点, 这意味着边界层扩散和粒子内扩散对速率控制均有贡献^[29]。

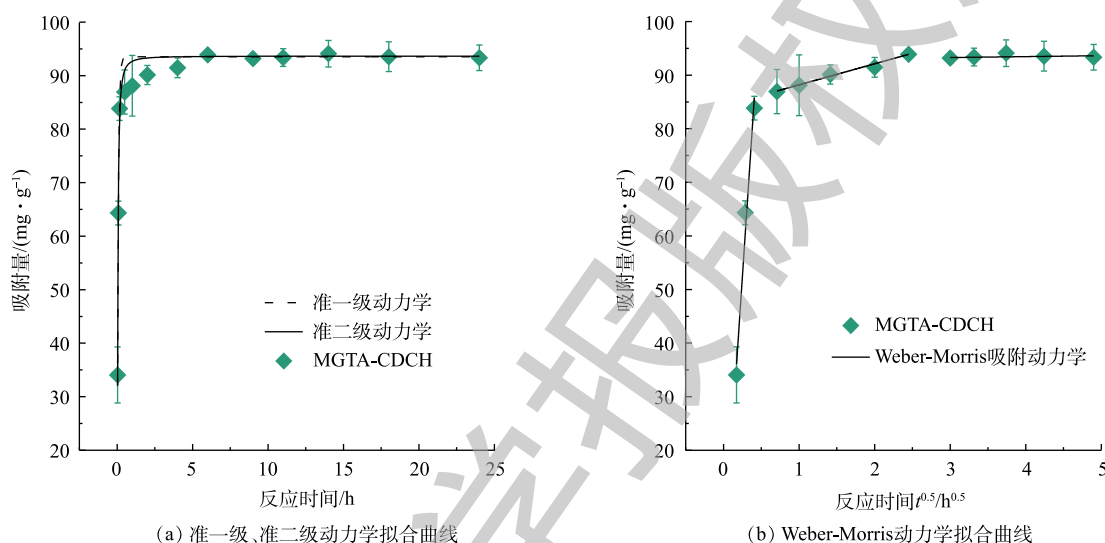


图 4 MGTA-CDCH 的草甘膦吸附动力学曲线

Fig. 4 Glyphosate adsorption kinetics of MGTA-CDCH

2.4 pH 对草甘膦吸附的影响

MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附量随 pH 的变化情况如图 5 所示。当 pH 为 3.0~5.0 时, MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附量保持在 $85.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 pH 为 5.0~7.0 时, 草甘膦的吸附量略有增加, 达到最大值 ($92.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$); 当 $\text{pH} \geq 8$ 时, 吸附量逐渐下降到 $61.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 $\text{pH} \geq 10$ 时, 吸附量急剧下降。

图 6 为草甘膦的酸解离方程式^[31], 有 3 个氢离子在不同 pH 下可以发生相应的离解; 因此, 溶液 pH 的变化会对 MGTA-CDCH 表面电荷 (图 2(b)) 和草甘膦解离形态造成影响, 从而导致 MGTA-CDCH 对草甘膦吸附性能的差异。当 $\text{pH} < \text{p}K_1 = 2.20$ 时, 草甘膦以分子形态所示, 磷酸根上羟基氢离子的离解而带上了 1 个负电荷, NH_2 基团带有 1 个正电荷, 分子形态中净的电荷为零; 当 pH 为 3.0~4.1 时, 草甘膦以一阶阴离子为主, 而且其比例越来越多, 该形态为草甘膦分子上的羧基团上羟基氢离子的离解而带上了 1 个净的负电荷, 但此时 MGTA-CDCH 表面正电荷的下降程度相对较大, 导致其与草甘膦

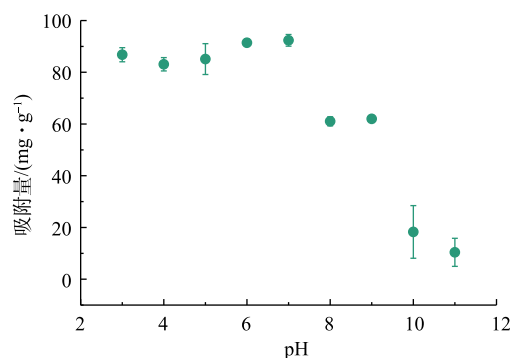


图 5 溶液 pH 对 MGTA-CDCH 吸附草甘膦的影响曲线

Fig. 5 Effects of pH on glyphosate adsorption onto MGTA-CDCH.

一阶阴离子之间的静电吸引力下降, 从而降低了吸附量; 当 $\text{pH}=4.1\sim 7.0$ 时, MGTA-CDCH 表面正电荷基本保持稳定, 草甘膦一阶阴离子由 100% 的比例 ($\text{pH}=(\text{p}K_1+\text{p}K_2)/2=4.03$) 开始逐渐降低, 而其二阶阴离子的比例逐渐升高, 其中二阶阴离子为一阶阴离子进一步发生磷酸根上羟基氢离子的离解而带上了 2 个净的负电荷, 因此, MGTA-CDCH 与草甘膦之间的静电作用

逐渐增强; 此外, 随着 pH 向中性变化, MGTA-CDCH 与草甘膦之间的氢键数量会增加; 这些均导致草甘膦在 MGTA-CDCH 上的吸附量在该 pH 范围内逐渐上升。当 pH 继续上升至碱性条件时, 草甘膦二阶阴离子的比例上升至 100% ($\text{pH}=(\text{p}K_2+\text{p}K_3)/2=8.31$) 后再下降, 草甘膦三阶阴离子的比例逐渐上升, 其中三阶阴离子为二阶阴离子进一步发生 NH_2 基团上氢离子的离解而带上了 3 个净的负电荷; MGTA-CDCH 的正电荷在该范围内发生了一定程度的降低; 因此, MGTA-CDCH 与草甘膦二阶阴离子之间的静电吸引力下降; 随着 pH 向碱性变化, MGTA-CDCH 与草甘膦二阶阴离子和三阶阴离子之间的氢键数量也减少了; 这些变化均导致草甘膦在 MGTA-CDCH 上的吸附量大幅度下降^[15, 32]。

2.5 共存有机物对草甘膦吸附的影响

HA 实验浓度为 $0\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验结果如图 7 所示。HA 对草甘膦的吸附存在负面影响, 但随着 HA 浓度的升高, 吸附量逐渐回升, MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附量仍然能保持在 $118\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。HA 相比于草甘膦具有更多的苯基和含氧基团, 并且其尺寸较大, 因此, 在低浓度的情况下, HA 的部分结构能够被环糊精的疏水空腔包络^[29]。此时腐殖酸分子为长链结构, 优先接触 MGTA-CDCH 的活性位点, 草甘膦和 HA 发生竞争吸附, 导致吸附量的下降。随着 HA 浓度的逐渐升高, HA 分子链呈团缩状, 使分子链中的羧基等官能团被屏蔽而导致反应活性降低, 削减其在 MGTA-CDCH 上的吸附作用^[33]。同时, 溶液中 HA 的剩余浓度增加, HA 含有的羟基、羧基及疏水官能团会与草甘膦通过氢键、范德华力相互作用^[34]。因此, 草甘膦与 HA 单独形成新的复合物导致草甘膦剩余浓度下降, 表现为吸附量回升。

2.6 吸附再生实验

本研究采用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 和无水乙醇混合溶液作为脱附剂, 并对 MGTA-CDCH 进行 5 次脱吸附再生回用实验, 结果如图 8 所示。在 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草甘膦初始浓度下, 经过 5 个吸附-解吸循环后, 再生后保持新鲜 MGTA-CDCH 的 85.8% 吸附能力。在前 2 次循环中,

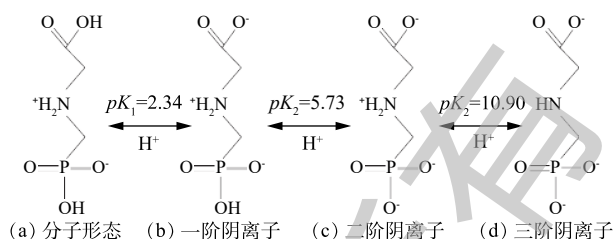


图 6 草甘膦酸解离平衡常数图

Fig. 6 Acid-dissociation equilibrium constants of glyphosate

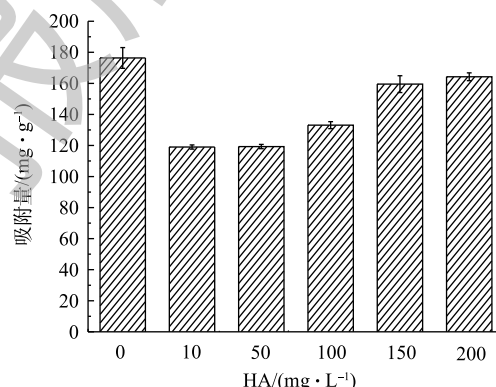


图 7 MGTA-CDCH 的腐殖酸影响吸附实验

Fig. 7 Effect of HA on the adsorption of glyphosate onto MGTA-CDCH

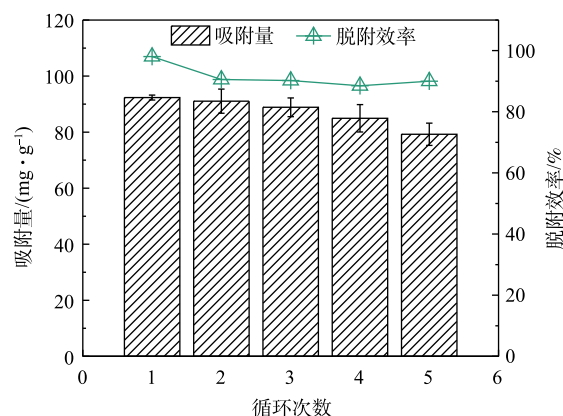


图 8 MGTA-CDCH 吸附草甘膦的吸附-解吸循环实验

Fig. 8 Adsorption-desorption cycle tests of glyphosate onto MGTA-CDCH

被吸附的草甘膦仅占据表面活性吸附位点,该位点很容易被NaCl-NaOH-乙醇解吸;随着循环使用次数增加,部分草甘膦以静电吸引和氢键的双重作用而与固体表面紧密结合,同时内部扩散阻力也可以抑制NaCl-NaOH-乙醇的解吸作用,导致吸附量下降,但吸附量的损失率不到初始饱和吸附量的15%。

2.7 MGTA-CDCH 在实际废水中的应用

本研究中所用实际水样取自北京市地表水,水样经0.45 μm 滤膜过滤后进行测定,相应的草甘膦浓度由后续实验室添加获得,具体的水质参数为1.93 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草甘膦、 $\text{pH}=7.12$ 、9.03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ COD、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}<0.051\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、10.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_3^- 、86 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 、57.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} 。可见该废水中的草甘膦浓度大约为2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并且存在着数倍于草甘膦浓度的各种共存离子和一定有机物,水质参数较模拟水样更为复杂。

MGTA-CDCH 对实际污染水体的草甘膦吸附能力如图9所示,在投加量为0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,2 h内剩余草甘膦浓度远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定草甘膦浓度限值(0.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。此时,MGTA-CDCH 对草甘膦的吸附量为8.30 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,仍能保持草甘膦模拟水样吸附量的89.7%。结果表明,在复杂的实际污染水体中,MGTA-CDCH 仍能保持对草甘膦的吸附能力。

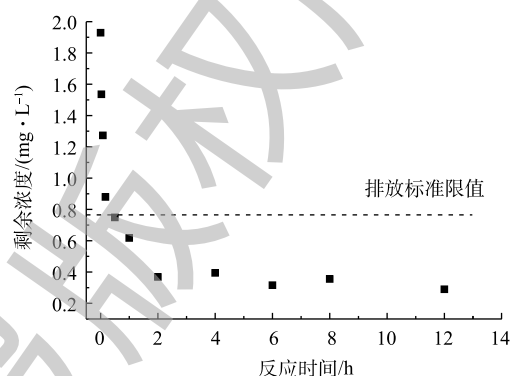


图9 MGTA-CDCH 对草甘膦实际废水的吸附性能

Fig. 9 Removal of glyphosate from actual surface water by the MGTA-CDCH adsorbent

3 结论

1) 利用阳离子化和自由基聚合法成功合成了一种可再生且易于磁分离的复合水凝胶 MGTA-CDCH, 表征结果表明, 该材料中存在大量微孔结构, 且 Zeta 电位在整个测试区间 ($\text{pH}=3\sim 10.5$) 均保持在 27 mV 以上, 这说明该材料具有永久正电荷。

2) MGTA-CDCH 对草甘膦吸附过程符合 Sips 等温线模型, 饱和吸附量为 186.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吸附动力学拟合结果表明, 吸附量在 1 h 内迅速增加, 可达饱和吸附量的 96.6%。 $\text{pH}=3\sim 7$ 为该吸附过程的适用范围, 在腐殖酸存在下, MGTA-CDCH 同样具有较好的草甘膦吸附性能。吸附后经 NaOH-NaCl-乙醇脱附液处理后的 MGTA-CDCH 脱附率可达 90% 以上, 在 5 次循环后仍保持 86% 的吸附容量, 这说明该材料具有可重复使用性。

3) 针对阴离子有机物草甘膦, MGTA-CDCH 中起主要活性作用为阳离子基团 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 和环糊精主体结构, 该吸附过程依赖于静电吸引和氢键的双重作用。

参考文献

- [1] MEFTAUL I M, VENKATESWARLU K, DHARMARAJAN R, et al. Controversies over human health and ecological impacts of glyphosate: Is it to be banned in modern agriculture?[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114372.
- [2] REN Z, DONG Y, LIU Y. Enhanced glyphosate removal by montmorillonite in the presence of Fe(III)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(37): 14485-14492.

- [3] 刘媛. 草甘膦废水的除磷研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [4] 张石云, 宋超, 张敬卫, 等. 哈尼梯田稻鱼共作系统中除草剂的污染特征[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1): 190-198.
- [5] 王静, 刘铮铮, 许行义, 等. 浙江省饮用水源有机毒物污染特征及健康风险研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(7): 29-33.
- [6] 陈界江, 李凤彩, 高仪斌, 等. 超高效液相色谱-质谱法直接进样测定水中草甘膦和丁基黄原酸[J]. 环境监控与预警, 2018, 10(6): 35-39.
- [7] MESNAGE R, DEFARGE N, SPIROUX D V J, et al. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits[J]. Food and Chemical Toxicology, 2015, 84: 133-153.
- [8] HERATH G A D, POH L S, NG W J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology[J]. Chemosphere, 2019, 227: 533-540.
- [9] 赵媛媛, 裴元生, 洪尔超. 溶液化学环境对给水厂废弃铁铝泥吸附草甘膦的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4711-4718.
- [10] RIDDER D J D, VILLACORTE L, VERLIEFDE A R D, et al. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon[J]. Water Research, 2010, 44(10): 3077-3086.
- [11] DONG S X, WANG Y L, ZHAO Y W, et al. $\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study[J]. Water Research, 2017, 126: 433-441.
- [12] DONG S X, WANG Y L. Removal of acid red 88 by a magnetic graphene oxide/cationic hydrogel nanocomposite from aqueous solutions: adsorption behavior and mechanism[J]. RSC Advances, 2016, 6(68): 63922-63932.
- [13] DONG S X, WANG Y L. Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal[J]. Water Research, 2016, 88: 852-860.
- [14] ALSBAIEE A, SMITH B J, XIAO L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer[J]. Nature, 2016, 529: 190-194.
- [15] ZHAO F P, REPO E, YIN D L, et al. EDTA-cross-linked beta-cyclodextrin: An environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(17): 10570-10580.
- [16] JIANG H L, XU M Y, XIE Z W, et al. Selective adsorption of anionic dyes from aqueous solution by a novel β -cyclodextrin-based polymer[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1203: 127373.
- [17] TU Y Z, XU G Z, JIANG L, et al. Amphiphilic hyper-crosslinked porous cyclodextrin polymer with high specific surface area

- for rapid removal of organic micropollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123015.
- [18] YU B Y, CHUNG J W, KWAK S Y. Reduced migration from flexible poly(vinyl chloride) of a plasticizer containing β -cyclodextrin derivative[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7522-7527.
- [19] LI R N, XUE T S, LI Z, et al. Hierarchical structure ZSM-5/SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124861.
- [20] HOSSEN M R, DADOO N, HOLOMAKOFF D G, et al. Wet stable and mechanically robust cellulose nanofibrils (CNF) based hydrogel[J]. *Polymer*, 2018, 151: 231-241.
- [21] 袁超, 金征宇. 羟丙基环糊精性质、应用及前景展望[J]. *粮食与油脂*, 2009(1): 4-6.
- [22] HU Y S, ZHAO Y Q, SOROHAN B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual[J]. *Desalination*, 2011, 271: 150-156.
- [23] 胡俊松. 天然矿物人工湿地处理含草甘膦废水及相关机理研究[D]. 南京: 南京大学, 2015.
- [24] 王林, 邹明, 刘晓东, 等. 土壤及生物炭对草甘膦的吸附作用[J]. *水土保持学报*, 2019, 33(3): 372-377.
- [25] 张晓丽, 黄颖. 改性膨润土对水溶液中草甘膦的吸附研究[J]. *福建分析测试*, 2008, 17(4): 5-9.
- [26] 林永东, 孙彦龙, 郑彤, 等. $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附草甘膦及微波紫外耦合降解再生工艺[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1815-1822.
- [27] 高远志, 李伟, 段晋明. 草甘膦在高指(201)二氧化钛表面的吸附去除[J]. *环境科学学报*, 2017, 38(1): 220-228.
- [28] ZENG H N, WANG L, ZHANG D, et al. Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 253-263.
- [29] LI J Y, WANG Y L, DOU X M, et al. Brilliant red X-3B uptake by a novel polycyclodextrin-modified magnetic cationic hydrogel: Performance, kinetics and mechanism[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 89: 264-276.
- [30] TAN P, HU Y Y. Improved synthesis of graphene/ β -cyclodextrin composite for highly efficient dye adsorption and removal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 242: 181-189.
- [31] 周长印. 改性聚苯乙烯树脂制备及吸附/氧化去除水中草甘膦的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [32] CRINI G. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 90(2): 193-198.
- [33] 芦家娟. 纳米颗粒物及其与腐殖酸的复合体对阿特拉津的吸附研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2009.
- [34] 孙梅香, 刘文, 高嘉苓, 等. 荧光光谱法研究草甘膦与腐殖酸的相互作用[J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1529-1534.
- (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Adsorption performance of magnetic glycidyl trimethyl ammonium chloride- β -cyclodextrin composite hydrogel toward glyphosate

LI Junyi, WANG Yili*

College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

*Corresponding author, E-mail: wangyilimail@126.com

Abstract In order to effectively remove glyphosate, a magnetic glycidyl trimethyl ammonium chloride- β -cyclodextrin composite hydrogel (MGTA-CDCH) was prepared. In combination of MGTA-CDCH characterization, the effects of initial pH, glyphosate concentration in water on the MGTA-CDCH adsorption performance were studied. The results showed that the zeta-potential of MGTA-CDCH maintained above 27 mV within pH range of 3.0~10.5. The adsorption process of glyphosate by MGTA-CDCH fitted the Sips model, and the corresponding saturated adsorption capacity was $179.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the adsorption amount of glyphosate could reach 96.6% of this capacity within 1 h. As a type of anionic organic matter, the quaternary amine groups and the hydroxyl groups in MGTA-CDCH could attracted glyphosate through electrostatic interactions and hydrogen bonding, respectively, thus the solution pH had a significant effect on the adsorption of glyphosate on MGTA-CDCH, the feasible pH range was 3~7. Afterwards, the adsorption amount of glyphosate on MGTA-CDCH decreased drastically with the increase of pH. In addition, humic acid could inhibit the glyphosate adsorption on MGTA-CDCH, but the inhibitory effect weakened with the increase of humic acid concentration. After five regeneration-reuse cycles, its residual adsorption capacity still maintained 86% of fresh MGTA-CDCH. Above all, this study indicates that MGTA-CDCH has potential application in glyphosate wastewater treatment.

Keywords cationic cyclodextrin; composite hydrogel; glyphosate; adsorption performance; electrostatic interactions; hydrogen bonding