

· 研究论文 ·

# 复合改性粘土对除草剂 2,4-D 的控制释放作用研究

吕金红, 李建法\*, 王杰, 薛琴, 吴丽琴

(绍兴文理学院 化学系, 浙江 绍兴 312000)

**摘要:**采用无机/有机复合改性粘土作制剂载体,探讨了其对阴离子型除草剂 2,4-D 的控制释放作用,目的在于延长 2,4-D 的持效期,同时减轻其污染。利用无机和有机改性的结合优势,复合改性粘土具有更强的吸附性能,能够显著延缓 2,4-D 在水中和土壤中的释放。分析其水中释放动力学数据得出,2,4-D 释放 50% 所需时间( $t_{50}$ )长达 73.8 h,远大于有机改性粘土作载体时的 1 h。土壤层释放实验表明,当 2,4-D 载药量在 20~80 mg/g 之间时,复合改性粘土均能保持良好的控制释放效果。

**关键词:**除草剂;2,4-D;粘土;吸附;控制释放

**DOI:**10.3969/j.issn.1008-7303.2010.01.11

**中图分类号:**TQ450.68      **文献标志码:**A      **文章编号:**1008-7303(2010)01-0073-06

## Study on the controlled release of herbicide 2,4-D with complexly modified clay

LÜ Jin-hong, LI Jian-fa\*, WANG Jie, XUE Qin, WU Li-qin

(Department of Chemistry, Shaoxing College of Arts and Science, Shaoxing 312000, Zhejiang Province, China)

**Abstract:** Clay complexly modified with inorganic and organic cations was used as the carrier of anionic herbicide 2,4-D, and its performance on controlling the herbicide's release was investigated. The aim of this research was to prolong the activity of 2,4-D, and reduce its pollution. The modified clay had much higher adsorbability, and could obviously slow the release of 2,4-D in both water and soil. The results of release kinetics in water indicated the time taken for 50% 2,4-D to be released was as long as 73.8 h, and much longer than that of organically modified clay (1 h) being used as the carrier. According to the release experiments in soil layer, the complexly modified clay has very good performance on controlling 2,4-D release when the loading amount ranged between 20~80 mg/g.

**Key words:** herbicide; 2,4-D; clay; adsorption; controlled release

除草剂作为一类重要的农药,其用量一直稳步增长。但是,常规剂型中的除草活性成分释放速度过快,容易流失或淋溶,进而对水体造成污染<sup>[1]</sup>。采用控制释放剂型(CRF)可以合理调节除草剂活性成分的释放速度,在延长其持效期的同时降低施

药量,不仅可提高除草剂的利用率,而且有助于减轻对水体的污染。

载体材料的选择是研制控制释放剂型的关键因素之一<sup>[2-3]</sup>。硅酸盐粘土资源丰富、价格低廉、比表面积大,且其层间阳离子可与多种无机或有机阳离

收稿日期:2009-10-19;修回日期:2010-01-05.

作者简介:吕金红(1971-),女,山东苍山县人,实验师,E-mail: lujhong@yahoo.cn; \* 通讯作者(Author for correspondence):李建法(1968-),男,山东苍山县人,教授,博士,从事农药控制释放研究,电话:0575-88341524,E-mail: ljf@usx.edu.cn

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(Y306107).

子发生离子交换反应,制备成各种类型的改性粘土。其中,采用有机季铵盐阳离子改性得到的有机改性粘土具有层间距大、表面疏水性强、吸附量高等优点,是目前除草剂控制释放研究中经常使用的载体,可用于调控多种除草剂的释放速度,延长持效期<sup>[4-8]</sup>。但有机改性粘土对一些亲水性较强的阴离子型除草剂的吸附性能较弱,使除草剂释放过快,无法获得理想的控制释放效果<sup>[9]</sup>。近年来有研究表明,依次采用聚合羟基金属阳离子和有机季铵盐阳离子作改性剂,可制备无机/有机复合改性粘土,其对一些有机污染物具有更好的吸附性能<sup>[10-12]</sup>。因此,有必要尝试将复合改性粘土用作阴离子型除草剂的载体,通过强化其对除草剂的吸附而获得较好的控制释放效果。

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)(电离常数  $pK_a = 2.6 \sim 3.0$ )是一种常用的农田除草剂,在水中的溶解度随 pH 值升高而增大,中性条件下主要以阴离子型存在。由于其良好的亲水性,2,4-D 在土壤中的吸附性能较弱、淋溶性较强,不仅持效期较短,而且容易导致对地下水的污染<sup>[13]</sup>。为此,笔者以膨润土(一种以蒙脱石为主要成分的层状硅酸盐粘土)为原料制备了复合改性粘土,采用 2,4-D 作为阴离子型除草剂的代表性品种,研究了复合改性粘土对 2,4-D 的吸附和控制释放作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

原料粘土为钠基膨润土(Na-Clay),购自浙江临安城北膨润土有限公司,经水洗、干燥后备用,其阳离子交换容量(CEC)为 57.0 cmol/kg。2,4-D 原药纯度为 98.2%(杭州庆丰农用化学品有限公司提供)。十六烷基三甲基溴化铵(CTMA)、九水合硝酸铁、碳酸钠等均为分析纯。土壤样品取自浙江绍兴红壤土表层,土壤 pH 值为 4.8,有机质质量分数为 0.6%,干燥并过孔径 1.7 mm 筛,备用。

### 1.2 主要仪器

ASAP 2020 型比表面积分析仪(美国 Micromeritics 公司);LIQUI-TOC 总碳测定仪(德国 Elementar 公司);D/MAX 3A X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司);Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司)。

### 1.3 改性粘土的制备

利用无机(聚合羟基铁)阳离子与原料粘土的离子交换制备无机改性粘土(Fe-Clay)<sup>[14]</sup>。其中,

制备无机阳离子的原料摩尔比为  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 1$ ,无机阳离子与原料粘土的配比为每 1 g 粘土中加入 10 mmol 的  $\text{Fe}^{3+}$ 。利用 CTMA 阳离子与原料粘土的离子交换制备有机改性粘土<sup>[15]</sup>,根据膨润土的 CEC 被 CTMA 交换的百分比,将得到的产物分别标记为 CTMA<sub>100</sub>-Clay、CTMA<sub>60</sub>-Clay<sup>[15]</sup>。以无机改性粘土(Fe-Clay)和 CTMA 为原料制备无机/有机复合改性粘土,方法与有机改性粘土的制备相同,将得到的产物分别标记为 Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay、Fe/CTMA<sub>60</sub>-Clay。

### 1.4 粘土对 2,4-D 的吸附实验

分别取粘土样品(包括改性粘土和原料粘土)各 0.2 g,加入到 50 mL 2,4-D 水溶液中(初始质量浓度  $\rho_0$  分别为 25 ~ 200 mg/L,初始 pH = 6),25℃ 下恒温振荡 24 h 达到吸附平衡后,取水样 0.5 mL,分析溶液中 2,4-D 的质量浓度  $\rho_e$  (mg/L),根据  $\rho_0$  与  $\rho_e$  之差计算粘土对 2,4-D 的吸附量  $Q_e$  (mg/g),绘制  $Q_e - \rho_e$  等温吸附曲线。

### 1.5 载药与水中释放实验

取含 2,4-D 有效成分为 40 mg 的原药,用少量甲醇溶解,分别与 1 g 不同粘土样品混合均匀后,适当温热使甲醇挥发,风干后碾细过 0.15 mm 筛,得到各种粘土负载的 2,4-D 制剂。取该制剂 0.1 g [2,4-D 有效成分的质量( $M_0$ )为 4.0 mg]放入盛有 300 mL 蒸馏水的具塞锥形瓶中,于 25℃ 水浴中避光振荡。在时间  $t$  时(分别为 0.5, 1, 3, 6, 12, 24, 48, 72 h)取样,每次取水样 0.5 mL,通过分析其中 2,4-D 的质量浓度,计算累计释放到水中的 2,4-D 的质量  $M_t$ ,进而得到时间  $t$  时 2,4-D 的累计释放百分比  $M_t/M_0$  (%)。绘制  $M_t/M_0 - t$  释放动力学曲线。

### 1.6 土壤层释放实验

采用直径为 8 cm 的布氏漏斗进行除草剂经土壤层的释放实验<sup>[16-17]</sup>。将 45 g 红壤土平铺在衬有 250 目(孔径 0.06 mm)尼龙滤布的漏斗底部,再将含 1.0 mg ( $M_0$ ) 2,4-D 的上述制剂与 5 g 红壤土均匀混合后,撒在土壤表层(每  $\text{m}^2$  施用 200 mg),用蒸馏水(pH = 6.4)喷淋 9 次,每次用水量 40 mL、间隔 1 h。收集滤过土壤层的淋洗液,分析其中 2,4-D 的质量浓度,计算每次淋出的 2,4-D 的质量  $M_t$ 。绘制 2,4-D 淋出百分比  $M_t/M_0$  (%) 与淋洗次数的关系曲线。

### 1.7 2,4-D 分析方法

采用高效液相色谱(HPLC)法分析样品中 2,4-D 的质量浓度。紫外检测波长为 282 nm,色谱

柱为 Hypersil C<sub>18</sub> 柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相为甲醇-水混合液(体积比为 70:30, 用磷酸调节 pH = 2), 流速为 1 mL/min, 采用峰面积法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性粘土的表征与分析

采用 BET 法<sup>[5]</sup> 处理粘土对 N<sub>2</sub> 的物理吸附数据, 测得各种粘土的比表面积; 采用 X 射线衍射法测定粘土的层间距<sup>[5]</sup>, 使用 Cu-Kα 靶(λ = 0.154 nm), 扫描速度 4°/min; 以碳酸钙为基准, 测定粘土的总碳含量。原料粘土(Na-Clay)和各种改性粘土的测定结果见表 1。可以得出, 粘土经无机改性(Fe-Clay)

时, 聚合羟基铁阳离子插入蒙脱石层间, 导致层间距扩大、比表面积提高<sup>[18]</sup>。有机改性(CTMA<sub>60</sub>-Clay、CTMA<sub>100</sub>-Clay)同样可以扩大粘土的层间距, 但是比表面积测定值降低, 原因可能是由于 CTMA 阳离子上的十六烷基碳链阻碍了物理吸附实验时 N<sub>2</sub> 在粘土表面的吸附<sup>[15]</sup>。在无机改性粘土(Fe-Clay)基础上得到的复合改性粘土(Fe/CTMA<sub>60</sub>-Clay、Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay)层间距进一步扩大。由于原料粘土中不含碳, 有机改性粘土和复合改性粘土中的碳应该全部来自改性时所用的 CTMA 阳离子, 且粘土中的总碳含量与改性时 CTMA 用量呈正相关关系。

表 1 各种粘土的结构参数和总碳含量

Table 1 Structural parameters and carbon contents of various clays

粘土种类 Clay type	比表面积 Specific surface area/(m <sup>2</sup> /g)	层间距 Basal spacing/nm	总碳质量分数 Carbon contents*/%
Na-Clay	15.2	1.27	0
Fe-Clay	57.0	1.63	0
CTMA <sub>60</sub> -Clay	13.6	1.67	6.52 ± 0.18
CTMA <sub>100</sub> -Clay	11.6	2.02	10.8 ± 0.32
Fe/CTMA <sub>60</sub> -Clay	27.0	1.78	5.31 ± 0.20
Fe/CTMA <sub>100</sub> -Clay	12.5	1.87	9.67 ± 0.15

\* 3 次测定结果的平均值 ± SD。\* Average results of triplicates ± standard deviations.

### 2.2 改性粘土对 2,4-D 的吸附性能

图 1 为各种粘土对 2,4-D 的等温吸附曲线。在相同平衡质量浓度  $\rho_e$  下, 复合改性粘土(Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay、Fe/CTMA<sub>60</sub>-Clay)对 2,4-D 的吸附量  $Q_e$  明显超过有机改性粘土(CTMA<sub>100</sub>-Clay、CTMA<sub>60</sub>-Clay)和无机改性粘土(Fe-Clay)。复合改性粘土的等温吸附曲线呈“L”型, 与有机改性粘土相似, 说明它们与 2,4-D 之间有较好的亲和性<sup>[19]</sup>。这是由于有机改性时的 CTMA 长链烷基提高了粘土表面的疏水性, 改善了粘土对有机物的亲和性, 从而有利于对除草剂的吸附。对 2,4-D 而言, 这种亲和作用主要与其结构中的疏水部分如苯环有关。

由于原料粘土(Na-Clay)的表面电负性, 对阴离子型 2,4-D 存在一定的排斥作用, 限制了其对 2,4-D 的吸附。经聚合羟基铁阳离子改性后, 粘土表面电负性被部分补偿, 且层间距和比表面积提高(表 1), 有利于对 2,4-D 的吸附。此外, 2,4-D 离子结构中的羧酸根(-COO<sup>-</sup>)可与插入粘土层间的铁阳离子产生较强的结合。特别是当溶液中 2,4-D 的质量浓度较高(>60 mg/L)时, 被吸附的 2,4-D 将

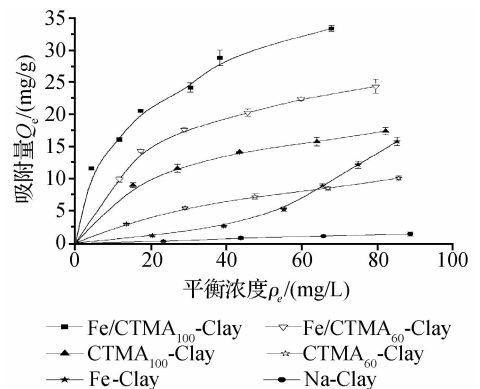


图 1 各种粘土对 2,4-D 的等温吸附曲线  
Fig. 1 Adsorption isotherms of 2,4-D on various clays

注: 误差线表示 3 次平行样本的标准偏差 SD。

Note: Error bars represent the standard deviation of triplicates.

改进粘土表面的疏水性, 从而提高两者之间的亲和性, 使 2,4-D 吸附量呈现出显著提高的趋势<sup>[20]</sup>。无机/有机复合改性粘土可以发挥有机改性和无机改性两方面的综合优势, 对 2,4-D 的吸附性能显著提高; 且复合改性粘土中的总碳含量越高, 对 2,4-D 的

亲和性越好,更有利于对 2,4-D 的吸附。

### 2.3 改性粘土对 2,4-D 在水中释放的影响

以不同类型的粘土为载体制备 2,4-D 制剂(载药量 40 mg/g),其在水中的释放动力学曲线见图 2。由于原料粘土(Na-Clay)对 2,4-D 的吸附很弱,当用其为载体时,2,4-D 的释放很快,3 h 后的释放率已超过 90%。采用有机改性粘土可延缓 2,4-D 的释放,且粘土中的总碳含量越高,吸附作用越强,2,4-D 的释放越慢。从图 2 可以看出,用复合改性粘土作载体时,2,4-D 的释放速率明显低于单纯的有机或无机改性粘土,说明复合改性粘土的强吸附性能可有效延缓 2,4-D 的释放。根据释放动力学曲线,12 h 前 2,4-D 的释放较快,属于快速释放阶段,释放速度主要取决于各种粘土与 2,4-D 之间结合作用的强弱;12 h 后 2,4-D 的释放曲线趋于平缓,进入慢速释放阶段,这一阶段所释放的 2,4-D 应该主要是被吸附在粘土内表面的部分,扩散到水中所需的路径较长。

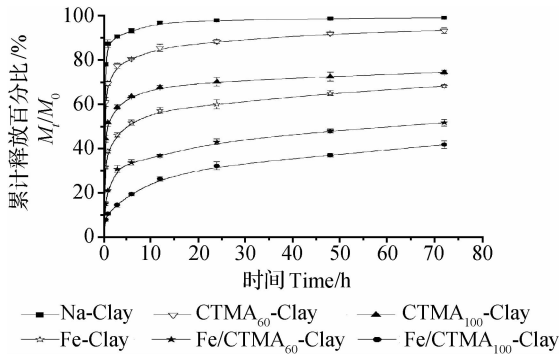


图 2 不同粘土作载体时 2,4-D 的释放动力学曲线

Fig. 2 Release kinetics of 2,4-D from various clays

注:误差线表示 3 次平行样本的标准偏差 SD。

Note: Error bars represent the standard deviation of triplicates.

在控制释放研究中,常用 Ritger 等<sup>[21]</sup>的控制释放模型(方程 1)对快速释放阶段的动力学数据进行分析<sup>[3]</sup>,以探讨控制释放机理。本研究对 0~12 h 之间的动力学数据进行处理,得到各种粘土作载体时的模型参数,结果见表 2。

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = \ln K + n \ln t \quad (1)$$

根据线性相关系数  $R$ ,除了原料粘土(Na-Clay)外,其他各粘土( $R > 0.98$ )对 2,4-D 的释放过程均能较好地符合方程 1。拟合后得到的  $K$  值按照如下顺序逐渐变小:CTMA<sub>60</sub>-Clay > CTMA<sub>100</sub>-Clay > Fe-Clay > Fe/CTMA<sub>60</sub>-Clay > Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay,说明

2,4-D 与这些粘土的结合作用依次增强<sup>[21]</sup>。除了无机改性粘土(Fe-Clay)外,该顺序与各种粘土对 2,4-D 的吸附性能基本一致(图 1)。无机改性粘土(Fe-Clay)的等温吸附曲线虽然位于有机改性粘土(CTMA<sub>100</sub>-Clay)下方(图 1),但是其结构中的铁阳离子可与 2,4-D 的羧酸根之间产生较强的配位作用,而有机改性粘土主要通过范德华力与 2,4-D 结合<sup>[22]</sup>。即无机改性粘土与 2,4-D 之间的结合可能强于有机改性粘土,导致无机改性粘土(Fe-Clay)延缓 2,4-D 释放的效果更好(图 2)。 $n$  值的变化趋势与  $K$  值相反,由有机改性粘土(CTMA<sub>60</sub>-Clay)的 0.101 逐渐提高到复合改性粘土(Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay)的 0.369,趋近于 Fickian 扩散模型  $n = 0.43$ <sup>[21]</sup>。根据模型参数  $K$  和  $n$  值可以推算出释放 50% 活性成分所需的时间  $t_{50}$ (表 2),用于评价控制释放效果<sup>[4-5]</sup>。可以看出,采用复合改性粘土作载体时,2,4-D 的  $t_{50}$  值为 73.8 h,对照有机改性粘土作载体时的不足 1 h,表明除草剂的释放时间显著延长。

表 2 各种粘土对 2,4-D 释放数据的拟合结果  
Table 2 Fitting results for release of 2,4-D from various clays

粘土种类 Clay type	$K$	$n$	线性相关 系数 $R$	$t_{50}$
Na-Clay	0.841	0.061	0.950	—
CTMA <sub>60</sub> -Clay	0.676	0.101	0.982	3.03 min
CTMA <sub>100</sub> -Clay	0.502	0.129	0.988	58.1 min
Fe-Clay	0.373	0.181	0.990	5.05 h
Fe/CTMA <sub>60</sub> -Clay	0.214	0.259	0.988	26.6 h
Fe/CTMA <sub>100</sub> -Clay	0.102	0.369	0.997	73.8 h

### 2.4 复合改性粘土对 2,4-D 在土壤层释放的影响

采用复合改性粘土(Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay)为载体进行 2,4-D 的土壤层释放实验,得到每次淋洗时 2,4-D 淋出量占载药量(1.0 mg, 40 mg/g 粘土)的百分比(图 3)。将每次淋洗后 2,4-D 的淋出百分比累加,得到累计淋出百分比随淋洗次数的变化情况(图 4),并与采用原料粘土(Na-Clay)、无机改性粘土(Fe-Clay)、有机改性粘土(CTMA<sub>100</sub>-Clay)作载体时的释放情况进行对比。

对比图 3 中各种粘土对 2,4-D 的释放曲线,可以看出,前两次淋洗时,单次淋出百分比由大到小的顺序为: Na-Clay > CTMA<sub>100</sub>-Clay > Fe-Clay > Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay,与在水中的释放速度快慢顺序一致。说明随着粘土对 2,4-D 吸附性能的提高和结合作用的增强,单次淋出量明显降低。但是,淋洗 3 次

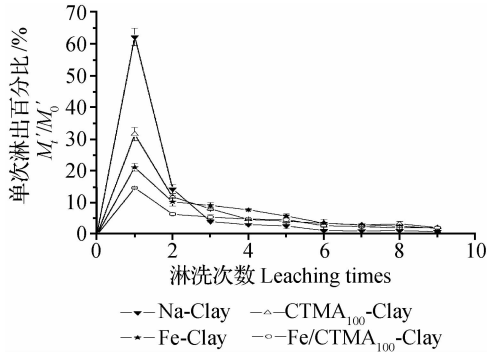


图3 各次淋洗时2,4-D的淋出百分比

Fig. 3 Percentage of 2,4-D leached at each irrigation

注:误差线表示3次平行样本的标准偏差SD。

Note: Error bars represent the standard deviation of triplicates.

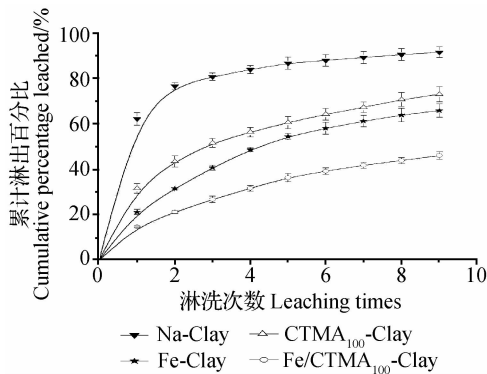


图4 各次淋洗后2,4-D的累计淋出百分比

Fig. 4 Cumulative percentage of 2,4-D leached after each irrigation

注:误差线表示3次平行样本的标准偏差SD。

Note: Error bars represent the standard deviation of triplicates.

后,各种粘土对2,4-D的单次淋出量越来越接近。淋出量差异逐渐变小的原因可能与2,4-D在粘土上的吸附位置不同有关,部分2,4-D被吸附在粘土层间的内表面上,释放过程主要受到路径影响,淋出相对困难,而吸附作用强弱对其的影响相对较小。

从图4中累计淋出百分比随淋洗次数的变化可以更明显地看到各种粘土作载体时对2,4-D释放延缓能力的差异:9次淋洗后,复合改性粘土(Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay)对2,4-D的累计淋出百分比只有46%,延缓释放的能力最强;相比之下,由于原料粘土(Na-Clay)对2,4-D的吸附性能较差,首次淋洗时即有62%的2,4-D被淋出。采用吸附性能最好的复合改性粘土(Fe/CTMA<sub>100</sub>-Clay)作载体,改变载药时2,4-D的用量,采用第1.6节所述方法进行土壤层释放实验,结果见图5。可以看出,随着载药量的增大,2,4-D的淋出速度明显加快。这是由于

载药量提高时,粘土对2,4-D的结合能力减弱,除草剂更容易被释放出来。但是,在20~80 mg/g的载药量范围内,仍然能够获得较好的控制释放效果。上述土壤层释放实验结果说明,采用复合改性粘土作载体时,可以减少制剂中活性成分在降水或灌溉时的损失,提高其在土壤表层的滞留量,延长持效期,从而提高除草剂的利用率;同时也意味着进入土壤深层和地下水的除草剂的量减少,有助于减轻除草剂造成的污染问题。

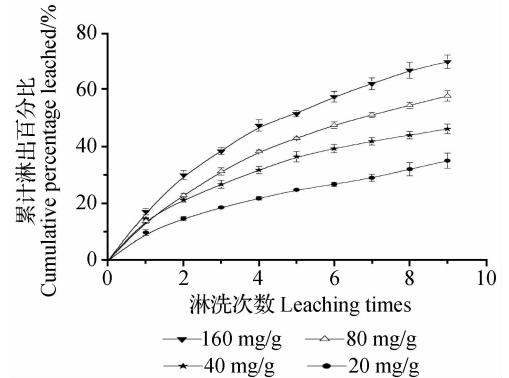


图5 载药量对2,4-D在土壤层释放的影响

Fig. 5 Influence of loading amount on 2,4-D release in soil layer

注:误差线表示3次平行样本的标准偏差SD。

Note: Error bars represent the standard deviation of triplicates.

### 3 结论

粘土经无机和有机复合改性后对除草剂2,4-D的吸附性能显著提高,可用作2,4-D的控制释放载体,以有效延缓2,4-D在水和土壤中的释放,其效果明显优于有机改性粘土。研究表明,该复合改性粘土可用于2,4-D这类阴离子型除草剂的制剂中,在延长其持效期的同时还可减轻对水体的潜在污染。

### 参考文献:

- [1] ARIAS-ESTÉVEZ M, LÓPEZ-PERIAGO E, MARTÍNEZ-CARBALLO E, *et al.* The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources [J]. *Agric Ecosyst Environ*, 2008, 123: 247-260.
- [2] SOPENA F, MAQUEDA C, MORILLO E. Formulation affecting alachlor efficacy and persistence in sandy soils [J]. *Pest Manag Sci*, 2009, 65: 761-768.
- [3] LI Jian-fa (李建法), LÜ Jin-hong (吕金红), LI Yi-min (李益民). 控制释放制剂组成对异丙甲草胺释放速率的影响[J]. *Chin J Pestic Sci* (农药学报), 2008, 10: 361-366.
- [4] CELIS R, HERMOSIN M C, CARRIZOSA M J, *et al.* Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of

- the herbicide hexazinone [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 2324 – 2330.
- [5] BERGAYA F, THENG B K G, LAGALY G. Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science [M]. Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006; 677, 879, 965.
- [6] RODRÍGUEZ-CRUZ M S, SÁNCHEZ-MARTÍN M J, ANDRADES M S, *et al.* Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 139: 363 – 372.
- [7] SANCHEZ-VERDEJO T, UNDABEYTIA T, NIR S, *et al.* Environmentally friendly slow release formulations of alachlor based on clay-phosphatidylcholine [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 5779 – 5784.
- [8] HERMOSIN M C, CELIS R, FACENDA G, *et al.* Bioavailability of the herbicide 2, 4-D formulated with organo clays [J]. *Soil Biol Biochem*, 2006, 38: 2117 – 2124.
- [9] SANCHEZ-MARTIN M J, RODRIGUEZ-CRUZ M S, ANDRADES M S, *et al.* Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides; influence of clay type and pesticide hydrophobicity [J]. *Appl Clay Sci*, 2006, 31: 216 – 228.
- [10] ZENG X. Sorption of wastewater containing reactive red X-3B on inorgano-organo pillared bentonite [J]. *J Zhejiang Univ Sci B*, 2006, 74: 314 – 319.
- [11] ZHU L, ZHU R. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water [J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 54: 71 – 76.
- [12] BOURAS O, BOLLINGER J C, BAUDU M, *et al.* Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays [J]. *Appl Clay Sci*, 2007, 37: 240 – 250.
- [13] HYUN S, LEE L S. Quantifying the contribution of different sorption mechanisms for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid sorption by several variable-charge soils [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2522 – 2528.
- [14] LI J F, JIANG M, WU H, *et al.* Addition of modified bentonites in polymer gel formulation of 2,4-D for its controlled release in water and soil [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57: 2868 – 2874.
- [15] LI J F, LI Y M, DONG H P. Sorption and controlled release of herbicide acetochlor by organically modified bentonites [J]. *Chin J Pestic Sci (农药学报)*, 2007, 9(4): 390 – 396.
- [16] ZIV D, MISHAEL Y G. Herbicide solubilization in micelle-clay composites as a basis for controlled release sulfentrazone and metolachlor formulations [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 9159 – 9165.
- [17] RADIAN A, MISHAEL Y G. Characterizing and designing polycation-clay nanocomposites as a basis for imazapyr controlled released formulations [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1511 – 1516.
- [18] ABATE G, MASINI J C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe ( III ) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53: 1612 – 1619.
- [19] CELIS R, TRIGO C, FACENDA G, *et al.* Selective modification of clay minerals for the adsorption of herbicides widely used in olive groves [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 6650 – 6658.
- [20] COX L, CELIS R, HERMOSIN M C, *et al.* Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 93 – 99.
- [21] RITGER P L, PEPPAS N A. A simple equation for description of solute release I. Fickian and anomalous release from nonswellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs [J]. *J Control Release*, 1987, 5: 23 – 36.
- [22] CARRIZOSA M J, KOSKINEN W C, HERMOSIN M C. Interactions of acidic herbicides bentazon and dicamba with organo clays [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2004, 68: 1863 – 1866.

(责任编辑: 唐 静)