

中国南方河流和湖泊沉积物对菲的吸附特性

陈华林^{1,2}, 陈英旭^{1*}, 王子健³, 沈梦蔚¹, 许云台¹ (1. 浙江大学环境工程系, 杭州 310029, E-mail: yxchen@zju.edu.cn; 2. 四川农业大学环保系, 雅安 625014; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用循环吸附/解吸实验法, 研究了西湖、滇池、太湖、甬江和钱塘江表层沉积物对菲的吸附特性。结果表明 5 水域沉积物对菲的吸附行为与沉积物有机碳含量有关, 西湖和滇池沉积物对菲的吸附表现出明显不可逆性。研究发现当将总吸附量分解成可逆和不可逆吸附 2 个部分后, 其可逆吸附部分可以很好地用脂/水分配机理进行预测。本工作认为河流和湖泊表层沉积物中的有机碳是控制菲环境行为的一个重要因素, 但是其生态风险同时取决于沉积物的不可逆吸附特性。

关键词: 沉积物; 吸附特性; 菲; 不可逆性

中图分类号: X522, X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2003)05-05-0120

Sorption Characteristics of Phenanthrene on Sediments from Chinese Southern Rivers and Lakes

Chen Hualin^{1,2}, Chen Yingxu¹, Wang Zijian³, Shen Mengwei¹, Xu Yuntai¹ (1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China E-mail: yxchen@zju.edu.cn; 2. Department of Environmental Protection, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China; 3. SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085, China)

Abstract: The sorption/desorption behavior of phenanthrene in five aquatic sediments from Chinese southern rivers and lakes were studied using multiple cycles of sorption/desorption experiments. The results showed that the sorption of phenanthrene on sediments was proportional to the content of organic carbon and that there were irreversible sorption processes. When the total sorption was separated into reversible and irreversible fractions, reversible sorption of phenanthrene on sediments could be better predicted by its partitioning between water and organic carbon phase. It was concluded that the sediment organic carbon could be the essential factor that controlling the environmental behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon in aquatic sediment under study and the ecological risk should associated also with the irreversibility of the sorption processes.

Keywords: sediment; sorption; phenanthrene; irreversibility

近年来,天然水体中有机污染物的生态风险越来越引起研究工作者的重视,相当多的工作已经证明环境中的有机物是决定有毒有机污染物环境行为、生物富集作用和生态毒性的关键因素^[1~4],因此可以用有机污染物的脂水分配系数进行预测^[5]。但是另一方面,目前正在进行的许多研究工作则证明有机污染物在土壤和沉积物上的吸附作用在热力学上存在不可逆性^[6];在动力学上则存在快速吸附和慢速吸附 2 个不同阶段^[7],后者不能用简单吸附理论加以解释。有机污染物在水体沉积物和土壤中的不可逆吸附是一个普遍的现象^[8],由于不可逆

吸附现象的存在,一部分进入固相的污染物环境移动性大为降低,实际生态毒性远低于预测值^[9]。

尽管针对有机污染物环境行为和生态毒性已经开展过大量研究,但国内这方面的工作却相当有限。同时,国外对有机污染物的吸附/解吸行为已进行过较多的研究,但对其在天然水体沉积物上不可逆吸附现象的研究则要少得

基金项目: 杭州市环保局资助项目(20020668)

作者简介: 陈华林(1971~),博士研究生,主要研究方向为沉积物污染化学。

收稿日期: 2002-11-06; 修订日期: 2003-02-28

* 通讯联系人

多.本研究以菲作目标污染物,定量研究了其在中国南方河流和沉积物上的吸附特性和吸附的不可逆性,并对其产生的机理作了初步探讨.

1 材料与方法

1.1 样品采集、处理和性质测定

沉积物样品分别来自西湖、太湖、滇池、钱塘江和甬江入海口.用蚌式抓斗采泥器采集

0~10cm表层沉积物,去除碎石、败叶等杂物,自然风干和研磨后过60目孔径筛,冰箱贮存备用.

沉积物的有机质含量用重铬酸钾氧化法测定,阳离子交换容量(CEC)用 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 法测定,腐殖酸的分级和测定采用文献^[10]方法.表1是所采集样品的基本物理化学性质.

表1 样品的基本理化性质

Table 1 Basic physico-chemical properties of sediment samples

采样点	水分/ %	pH	CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	胡敏酸/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	富里酸/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
西湖	7.924	7.35	54.17	365.7	40.01	11.22
甬江	2.847	8.15	14.03	11.16	8.914	1.516
滇池	4.817	8.08	36.59	106.8	9.934	9.278
太湖	3.156	6.50	21.41	14.93	2.679	1.725
钱塘江	0.3997	7.90	5.435	5.428	3.838	0.7111

1.2 吸附/解吸实验

吸附实验所用的菲标准溶液在每次实验前配置.先将分析纯的菲配制成浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲醇贮备液,并于冰箱保存.吸附实验前用配比为 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$, $0.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$, $0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaN}_3$ 的电解质溶液稀释成不同浓度的实验溶液.

称取一定量的沉积物样品置于玻璃离心管中,加入不同浓度的菲实验溶液,20℃恒温振荡8h(HZ-C型台式恒温振荡器).预备实验结果表明8h后吸附基本达到平衡.以 $3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心20min(Sorvall Biofuge Stratos高速离心机),分离上清液,并测定其中菲的浓度,计算沉积物吸附量.称重确定沉积物的液体含量,加入不含菲的电解液进行解吸实验.同样在20℃恒温振荡8h后离心,并测定上清液中菲的浓度.

解吸实验重复多次,直到分离后上清液中菲的浓度低于检测下限.通过物料平衡,可以计算得到吸附量和解吸量之间的差值,在本工作中定义为不可逆吸附量(q^{irr}).

经过解吸后的沉积物再次进行吸附和解吸实验,以确定在每个循环中,实验数据是否能够得到重复.通常,当吸附以不可逆方式进行时,每个循环中的解吸曲线不可能重现,相互之间

差别的大小代表了沉积物对吸附质吸附作用的不可逆程度.

1.3 分析和质量保证

采用高效液相色谱方法(Agilent 1100,DAD检测器)和ODS C_{18} 色谱柱测定上清液中菲的浓度.测定条件为:流速 $1.00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相采用 $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}=10\%:90\%$,检测器波长设定为251nm,用菲的标准溶液做外标法定量.

在电解液中加入叠氮化钠作为抑菌剂,可以避免微生物对菲的降解作用.吸附和解吸实验过程均在密封避光条件下进行,以防止菲的挥发和光解.预备实验结果表明当没有加入沉积物时,24h内液相菲的挥发损失是1.94%,因此可以认为吸附实验中液相中菲的降低主要是由于吸附作用.为了保证数据质量,通过预备实验调节固液比,使菲在不同来源沉积物上的吸附量为加入量的30%~70%.

1.4 数据处理

平衡条件下的两相分配系数(K_d)和经过沉积物有机碳归一化后的分配系数(K_{OC})表示如下:

$$K_d = \frac{q}{c_e} \tag{1}$$

$$K_{\text{OC}} = \frac{K_d}{f_{\text{OC}}} \tag{2}$$

式中, $q(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $c_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 分别表示是平衡条件下固相和溶液相菲的浓度, f_{OC} 是沉积物中有机碳的百分含量. 甬江、滇池、太湖和钱塘江沉积物对菲均表现出较好的线性吸附, 而西湖沉积物则表现为一定程度的非线性吸附. 因此对西湖, 两相分配系数的计算采用了吸附等温线的线性部分, 同时用 Freundlich 方程($q = k_f c_e^n$)来拟合数据.

可通过作图的方法求得不可逆吸附量(q^{irr}). 在解吸实验中, 当液相浓度接近零时, 固相浓度轴上的截距便是 q^{irr} , 因此可以用外推的方法获得. 当解吸曲线不成线性而不能线性外推时, 本文采用接近的数据点做 q^{irr} 值的粗略估计. 当 3 次循环吸附/解吸实验中的解吸曲线不能重合时(不可逆吸附现象), 采用第 3 次循环得到的 q^{irr} 值, 并因为其代表了最大不可逆吸附量 $q_{\text{max}}^{\text{irr}}$.

2 结果与讨论

2.1 菲在不同沉积物中的吸附特性

菲在 5 个不同来源沉积物上的吸附等温线见图 1. 可以看出, 各沉积物的吸附等温线有较大的差异, 除西湖沉积物外, 其他沉积物在实验浓度范围均表现出线性吸附特征, 吸附量由大到小的顺序为西湖 > 滇池 > 太湖 > 甬江 > 钱塘江. 表 2 是根据不同浓度组数据计算得到的平衡分配系数, 以及经过沉积物有机碳归一化后的两相分配系数. 当采用有机碳归一化后, 不同来源沉积物的两相分配系数相当接近, 证明沉积物有机碳是菲在沉积物上吸附的控制因素. 文献报道菲的 $\log K_{\text{OW}}$ 是 4.47^[11], 多环芳烃类污染物的 $\log K_{\text{OC}} \sim \log K_{\text{OW}}$ 关系为 $\log K_{\text{OC}} = 0.861 \log K_{\text{OW}} \pm 2.2$ ^[12], 本工作根据 5 个沉积物样品得到 $\log K_{\text{OC}}$ 均值是 4.18 ± 2.98 , 与利用预测方程估算的结果十分类似. 因此认为中国南方河流和湖泊沉积物对多环芳烃的吸附作用可以用污染物脂水分分配系数来预测.

在较高水相浓度下, 菲在西湖沉积物上的吸附是非线性的, 可以用 Freundlich 方程拟合数据, 为 $q = 10^{3.18} c_e^{0.9765}$, $r = 0.9714$.

2.2 菲在沉积物中的连续吸附/解吸行为

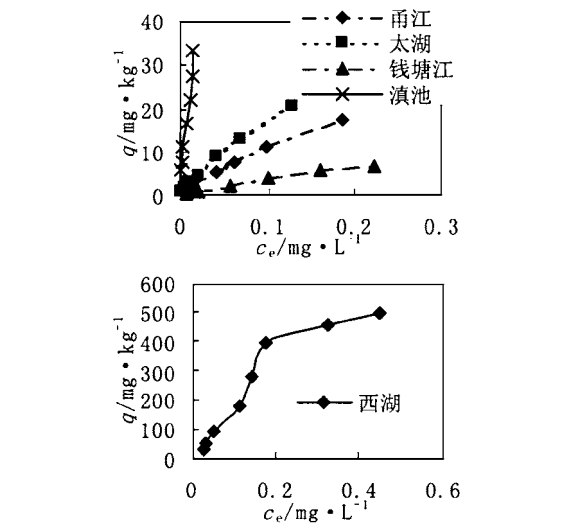


图 1 菲在各沉积物上的吸附等温线

Fig.1 Sorption isotherm curves for phenanthrene on sediments

表 2 菲在各沉积物的分配系数 ($\log K_d, \log K_{\text{OC}}$)

Table 2 Partition coefficients($\log K_d, \log K_{\text{OC}}$) of phenanthrene on sediments			
样点	$\log K_d$	$\log K_{\text{OC}}$	r^2
西湖 ¹⁾	3.36 ± 2.32	4.03 ± 2.99	0.9685
甬江	1.95 ± 0.67	4.14 ± 2.86	0.9867
滇池	3.28 ± 2.17	4.48 ± 3.38	0.9701
太湖	2.19 ± 0.81	4.25 ± 2.87	0.9913
钱塘江	1.49 ± 0.32	3.99 ± 2.82	0.9777

1) 西湖 $\log K_d$ 和 $\log K_{\text{OC}}$ 数据根据吸附等温线的线性段数据计算得到.

菲在各沉积物中的连续吸附后的解吸曲线见图 2. 将图 2 与图 1 对照, 可以明显看出吸附曲线与解吸曲线有较大差别, 说明存在不可逆吸附现象. 图 2 清楚地表示出 2 类吸附/解吸特性截然不同的沉积物. 其中, 甬江、太湖和钱塘江 3 种沉积物的 3 次解吸曲线均成线性, 在 3 次循环吸附/解吸过程中的解吸曲线基本上能够得到重复, 而西湖和滇池沉积物第 1 次吸附后解吸时成非线性, 第 2 次线性增强, 第 3 次则表现出较好的线性相关.

因此, 可以把菲在沉积物中的总吸附量 q^{total} 分为 2 部分: 可逆吸附量 q^{rev} 和不可逆吸附量 q^{irr} ($q^{\text{total}} = q^{\text{rev}} + q^{\text{irr}}$). 其中, q^{rev} 是在固相与液相间进行可逆分配的部分, 也是可以通过脂/水分配关系预测的部分, 而不可逆部分不参与

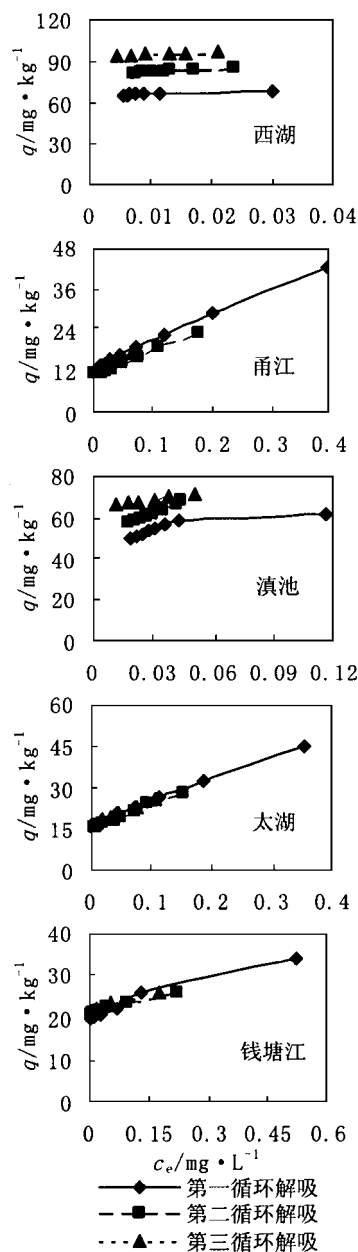


图 2 吸附菲后沉积物的解吸曲线(循环次数 = 3)

Fig. 2 Desorption isotherms of phenanthrene on sediments

两相分配过程。

对各次解吸曲线进行线性拟合的结果见表 3。随着多次循环吸附/解吸,沉积物不可逆部分的吸附量逐渐达到饱和,拟合方程的线性关系逐步得到加强,相关系数明显增加。因此,不同来源沉积物对菲吸附特性的不同主要表现在其不可逆吸附部分,而可逆吸附部分则应该存在共性。

为了证明这一看法,首先算出各步的可逆吸附量 q^{rev} ,并以 q^{rev} 对平衡浓度 c_e 作图,结果见图 3。可以看出所有被测试的沉积物在实验的浓度范围内存在着良好的线性吸附关系。

沉积物对有机污染物的吸附作用力包括物理吸附和化学吸附,其中的有机质可以使沉积物形成复杂的孔隙结构,这些孔隙结构具有快速吸附的外表面和缓慢交换的内表面^[6]。菲从液相进入沉积物固相,可以通过物理吸附也可以通过化学吸附,可以吸附在外表面,也可以吸附在内表面。假定在沉积物中同时存在着可逆吸附室和不可逆吸附室,则污染物在两室中的吸附机制是不同的。解吸只发生在可逆吸附室中,进入不可逆吸附室的污染物相对具有一定的惰性,表现为热力学上的不可逆过程。对有机物而言,可逆吸附多是由脂/水分配过程决定的,表现为热力学上的可逆性。吸附在固相中的污染物解吸进入液相是由于旧的平衡关系被打破,而需要建立新的平衡。在环境过程中,这部分污染物容易重新释放进入水体。

而不可逆吸附主要由于污染物与沉积物颗粒中的有机胶体形成了有机复合物,从而与沉积物颗粒更紧密结合^[13],或者是由于吸附在有机碳中的黑碳部分^[6]。当所有的不可逆吸附位

表 3 菲各解吸曲线的线性拟合方程

沉积物	第一循环			第二循环			第三循环		
	拟合方程	r^2		拟合方程	r^2		拟合方程	r^2	
西湖	$q = 104.4c_e + 65.07$	0.6836		$q = 228.8c_e + 79.65$	0.9071		$q = 137.3c_e + 93.63$	0.9933	
甬江	$q = 73.30c_e + 13.48$	0.9967		$q = 71.44c_e + 10.81$	0.9930		$q = 74.75c_e + 12.28$	0.9947	
滇池	$q = 108.4c_e + 50.72$	0.6823		$q = 406.0c_e + 50.10$	0.9767		$q = 136.8c_e + 64.84$	0.9919	
太湖	$q = 82.62c_e + 16.57$	0.9948		$q = 88.04c_e + 15.35$	0.9803		$q = 79.82c_e + 17.08$	0.9901	
钱塘江	$q = 27.15c_e + 20.11$	0.9673		$q = 23.89c_e + 20.94$	0.9858		$q = 26.26c_e + 21.50$	0.9780	

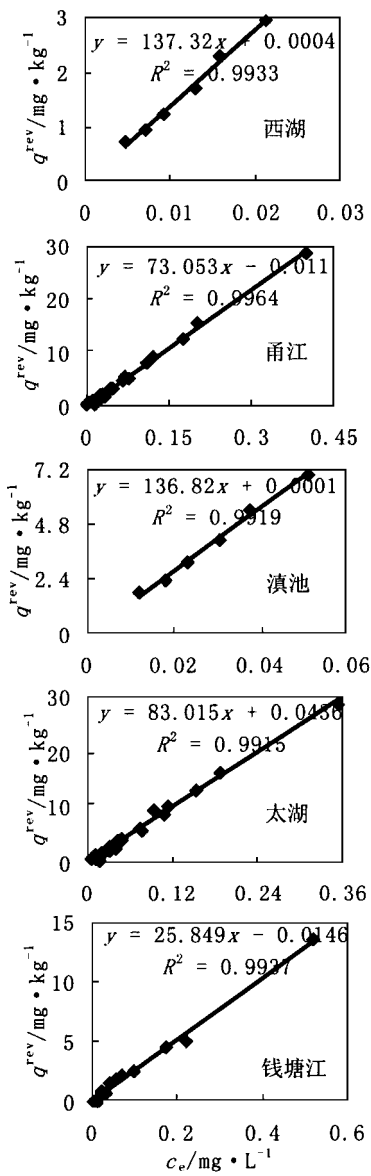


图 3 可逆吸附量对液相中菲的浓度所作的解吸曲线

Fig.3 Plots of the solid phase phenanthrene concentration of reversible compartment versus the solution phase concentration

点均被占据后,化学吸附便不再发生,不可逆吸附室达到饱和^[8].已有工作表明与沉积物有机碳中黑碳结合的有机污染物通常表现出不可逆吸附特性,由于本工作中没有单独分离测定黑碳组分,将在进一步的工作后对有关机理进行更详细的解释.

不可逆吸附现象的存在对沉积物的生态风险有重要影响.不可逆吸附部分污染物通常是

生物不可利用部分,其生态危害很小.因此可以预期,在相同污染条件下,西湖和滇池沉积物多环芳烃生态风险应该小于其他沉积物.

参考文献:

- 1 Uhle M E, Chin Y P, Aiken G B et al. Binding of polychlorinated biphenyls to aquatic humic substances: the role of substrate and sorbate properties on partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**:2715 ~ 2718.
- 2 Park S S, Erstfeld K M. The effect of sediment organic carbon content on bioavailability of hydrophobic compounds in aquatic ecosystems. *Environmental Pollution*, 1999, **105**: 9 ~ 15.
- 3 Chen W, Kan A T, Fu G et al. Factors affecting the release of hydrophobic organic contaminants from natural sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, **19**(10): 2401 ~ 2408.
- 4 王子健,吕怡兵,王毅等.淮河水体多介质取代苯类污染及其生态健康风险. *环境科学学报*, 2002, **22**(3): 300 ~ 304.
- 5 Leboeuf E J, and Weber W J. Reevaluation of general partitioning model for sorption of hydrophobic organic contaminants by soil and sediment organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, **18**(8): 1617 ~ 1626.
- 6 Lueking A D, Huang W, Soderstrom-Schwarz S et al. The chemical structure of soil/sediment organic matter and its role in the sequestration and bioavailability of sorbed organic contaminants. *Journal of Environment Quality*, 2000, **29**(1): 317 ~ 323.
- 7 Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. II: Slow concentration-dependent sorption rates. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(22): 3549 ~ 3555.
- 8 Kan A T, Fu G, Hunter M A et al. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(7): 892 ~ 902.
- 9 Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(3): 338 ~ 343.
- 10 文启孝.土壤有机质研究法.北京:农业出版社,1984.
- 11 Rajesh S, Mackay D, Muncke J. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(14): 2390 ~ 2394.
- 12 McCarthy J F, Jimenez B D. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic materials: binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**:1072 ~ 1076.
- 13 Johnson M D, Huang W, Dang Z, Weber W J. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibrium. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 1680 ~ 1687.