

水溶性有机碳对菲吸附系数测定的影响

潘波,刘文新*,林秀梅,袁慧诗,陶澍

(北京大学环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室,北京 100871)

摘要:以菲为代表性化合物,利用摇瓶吸附实验研究土壤-水分配体系中溶解态有机碳(DOC)对有机碳归一化吸附系数测定结果的影响.研究表明,在吸附系数测定过程中土壤溶出的 DOC 会导致水相中菲的浓度显著增加,很大程度上改变了菲在土-水两相中的分配平衡,从而导致吸附系数的测定误差.根据文献报道的菲与 DOC 相互作用常数(K_{doc})以及实测体系中 DOC 浓度可以对实验数据进行校正,以获得更为可靠的结果.本文对线性吸附系数和 Freundlich 吸附系数分别进行了校正,得到有机碳归一化的吸附系数 $\lg K_{oc}$ 为 4.35, $\lg K_{Foc}$ 为 7.01.校正前后的 $\lg K_{oc}$ 与文献数据的对比从侧面反映出在水-土体系的吸附研究中可能普遍包含因不同浓度 DOC 影响所造成的偏差,考虑这种影响对于准确比较不同研究得到的吸附参数具有重要意义.

关键词:水溶性有机碳;菲;土壤;吸附等温线

中图分类号:X832 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)03-0162-05

Influence of Water Soluble Organic Carbon on Determination of Adsorption Coefficient of Phenanthrene

PAN Bo, LIU Wen-xin, LIN Xiu-mei, YUAN Hui-shi, TAO Shu

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Organic carbon normalized sorption coefficient of phenanthrene in soils was determined in a batch experiment. The influence of the presence of dissolved organic carbon (DOC) on sorption coefficient was also investigated. The results demonstrated that, the DOC dissolved from the soil would enhance the water solubility of phenanthrene and change the sorption behavior of phenanthrene between soil and water, consequently leading to an underestimation of sorption coefficient. When the binding coefficient of DOC and phenanthrene (K_{doc}) from the literatures was adopted for correction of measured data, a better estimation of sorption coefficient could be achieved. In this study, $\lg K_{oc}$ and $\lg K_{Foc}$ were 4.35 and 7.01, respectively. Comparison between the uncorrected/corrected $\lg K_{oc}$ and the literature data could partially reflect the deviation caused by the influence from various concentrations of DOC may occur in many sorption studies in water-soil system. It was significant to compare the sorption coefficient derived from different studies considering this influence.

Key words: water soluble organic carbon; phenanthrene; soil; sorption isotherm

土壤有机质对有机污染物在天然环境中的归趋具有至关重要的影响.20 世纪 80 年代初期,研究人员已积累足够的证据说明非离子型有机污染物在土壤中的吸附行为实质上是在土壤有机质中的分配,并利用 K_{oc} 来描述. K_{oc} 的引入,使得利用有机物的溶解度或辛醇-水分配系数(K_{ow})来预测其在天然有机碳中的行为成为可能,并由此提出了多种预测模型^[1,2].

随着研究的深入,水溶性有机碳(WSOC)的环境作用逐渐受到重视.例如,溶解态腐殖酸对菲的结合能力比结合态腐殖酸至少高一个数量级,因而可减少土壤对有机污染物的滞留,增大其溶解度,并直接影响到有机污染物在水-土平衡体系中的分配^[3].鉴于溶解有机碳的显著作用, K_{oc} 的应用有必要在概念和数值处理上进一步加以明确.

K_{oc} 测定通常是在平衡条件下分析水相中有机

污染物的总量,由于测定过程中土壤样品溶出的 DOC 会导致有机污染物溶解度增加,结果一般偏低.本文尝试对该影响进行校正,以期获得更为准确的结果.另外, Freundlich 方程式是污染物吸附研究中常用的拟合模型,在比较相应的吸附系数 K_{Foc} 时,同样存在 DOC 影响的问题,本文也对此进行相应的校正探讨.

1 材料与方法

实验所用 8 种表层土壤采自北京怀柔十三陵水库周围低背景样点,样品经 2 mm 筛筛分.采用常规方法测定土壤 pH 值,含水率,粒度分布,总有机碳

收稿日期:2004-08-27;修订日期:2004-10-19

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415004);国家自然科学基金资助项目(40332015, 40021101)

作者简介:潘波(1976~),男,湖北宜昌人,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学.

* 通讯联系人, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

(TOC)和背景菲含量.

将菲(分析纯)在甲醇中配制成 1 000 mg/L 储备液,在 0.01 M CaCl₂ 和 200 mg/L 的 HgCl₂ 混合溶液中逐级稀释成浓度范围为 50 μg/L ~ 500 μg/L 的溶液.每种土壤的吸附曲线至少包括 7 个浓度水平,每个浓度水平至少有 2 个重复.每个受试样品为 0.1 g 土壤和 10 mL 菲溶液,避光密封在 10 mL 离心管内.根据预备性实验,选择 48 h 为平衡时间,每隔 8 h 在混合器(Glas-Col lab rotator, RD9924CE)的垂直平面上以 30 r/min 的速度混合 1 h.平衡完成后,以 2000 r/min 的速度离心 10 min(Anke TDL 80(2B),取上清液,加入 5 mL 正己烷萃取,再用荧

光分光光度计(Hitachi, F-2500)测定菲的浓度.在相同实验条件下,利用不含菲而其它组成相同的溶液测定上清液中土壤溶出有机碳的浓度(DOC, mg/L, Shimadzu TOC 5000 A).

2 结果与讨论

2.1 吸附测定结果与等温线拟合

本研究中对于菲的土壤吸附实验结果分别采用线性模型和 Freundlich 式进行模拟,典型的吸附曲线及相关的拟合结果如图 1 所示,所有土样模型参数的拟合结果列于表 1 .

从图 1 和表 1 可见,2 种模型都表现出良好的

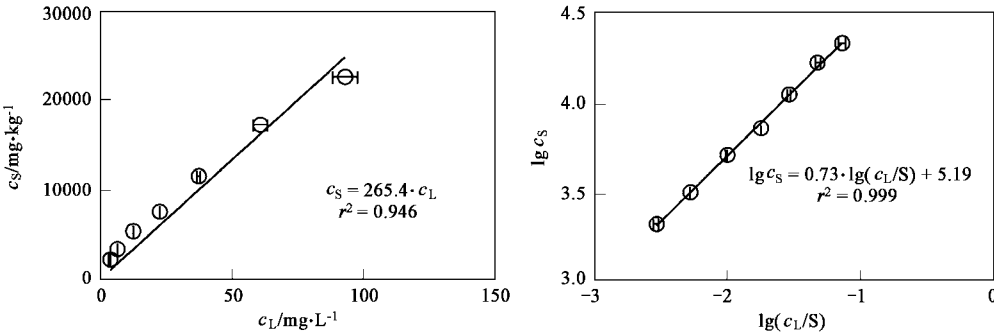


图 1 典型吸附曲线及其拟合结果(5 号土样)

Fig.1 Typical isotherm and the fitting results(No.5 sample)

表 1 吸附曲线拟合结果

土样编号	线性模型拟合		Freundlich 式拟合		
	K_d	r^2	$\lg K_F$	n	r^2
1	51.2	0.975	4.64	0.80	0.999
2	71.8	0.925	4.87	0.83	0.989
3	113.5	0.947	4.92	0.78	0.979
4	275.4	0.917	5.21	0.71	0.995
5	265.4	0.946	5.19	0.73	0.999
6	336.3	0.967	5.29	0.76	0.996
7	524.2	0.977	5.53	0.79	0.991
8	964.6	0.960	5.67	0.75	0.994

拟合度,可决系数 r^2 普遍高于 0.95.此外,2 种模型的吸附系数(K_d 和 K_F)之间有较强的相关性,相关系数达 0.99.虽然两者反映不同的吸附机理(Freundlich 式的非线性指数 n 大多在 0.8 以下),不过从吸附系数上看总体表现出一致的规律性.目前,线性分配机理受到一些研究人员的质疑,但在平衡时间较短的吸附研究中,因其数学表达式简洁明确,故仍然具有重要的应用价值.

2.2 吸附系数与土壤性质的关系

8 种土壤样品的基本理化性质参见表 2.各土样

吸附实验中菲的初始浓度为 50 μg/L ~ 500 μg/L,平衡后固、液 2 相浓度都发生很大变化,而 K_d 和 K_F 也均有一个数量级以上的改变,这表明各种土壤对菲的吸附能力不同.在土壤理化性质与吸附系数的关系研究中,可以观察到 TOC 与 K_d 呈良好的线性关系(参见图 2),对 K_d 变化的解释达 94 %.类似的线性关系在文献中多有报道^[1,2],由此得到的 K_{oc} 建立了有机化合物理化性质与其环境行为间的联系.经计算,本研究中, $\lg K_{oc}$ 为 4.04.另外, K_F 和 TOC 也有类似的关系,由此得到的 $\lg K_{Foc}$ 为 6.78.两者的差别达到 2 个数量级以上,原因在于所反映的吸附机理不同. K_{oc} 源于分配理论,是固-液分配系数,而 K_{Foc} 源于经验吸附理论,体现固相吸附能力.2 个系数的单位不一样,数值上的简单比较意义不大.本文中,其它土壤性质参数与土壤菲吸附系数之间没有表现出显著的相关性.

2.3 水溶性有机碳对吸附参数的影响

从大量文献中不难发现,常用的依据 K_{ow} 预测 K_{oc} 的方程存在很大差别.例如,同样是针对 $\lg K_{ow}$ 为 7 左右的多环芳烃的研究,分别用 Chiou^[1]和

表 2 土壤样品理化性质/ %
Table 2 Physicochemical properties of soil samples/ %

土壤	pH	TOC	FA ¹⁾	HA ²⁾	含水率	菲背景值 / μg·g ⁻¹	DOC / mg·L ⁻¹	粘土 (< 0.002 mm)	粉砂 (0.002 ~ 0.02 mm)	细砂 (0.02 ~ 0.2 mm)	粗砂 (> 0.2 mm)
1	5.7	0.38	0.19	0.21	14	0.113	17.8	3.3	26.5	36.6	33.6
2	7.8	0.70	0.19	0.13	9	0.034	6.7	2.6	30.0	67.4	0.0
3	6.1	1.15	0.37	0.25	12	0.002	21.4	3.0	30.9	62.7	3.4
4	7.4	2.86	0.68	0.87	19	未检出	18.8	2.8	32.3	62.9	2.0
5	7.6	2.89	0.78	0.38	22	0.018	20.1	2.8	34.4	58.1	4.7
6	7.5	4.42	0.60	0.10	23	0.021	21.6	2.2	47.4	43.9	6.5
7	6.4	4.53	1.21	0.76	28	0.056	19.1	2.1	48.0	43.2	6.7
8	7.1	7.90	1.98	1.37	27	0.071	21.9	2.6	34.6	57.0	5.8

1) 富里酸; 2) 胡敏酸

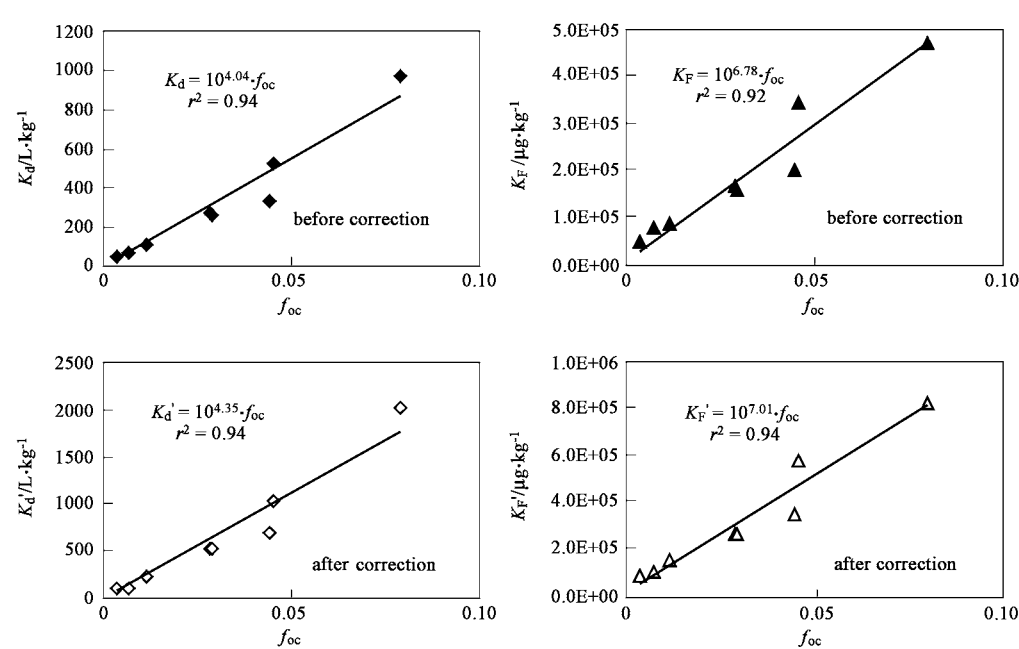


图 2 校正前后 K_d , K_F 和 f_{oc} 的相关性

Fig. 2 Correlation between K_d or K_F and f_{oc} before and after correction

Karickhoff^[2]推荐的方程式预测 K_{oc} ,结果竟相差一个数量级.而在实测研究中则出现更大的波动,例如,菲的 $\lg K_{oc}$ 从 3.08^[4]变化至 6.40^[5].研究人员已普遍观察到这一现象,并试图从固相^[6,7]和水相^[6]2方面进行解释.

在水相影响方面,主要归结于 DOC 能增加有机污染物的水相浓度,导致 K_{oc} 的实测值偏低.在有机污染物水环境归趋研究中, Lee 等人注意到 DOC 的作用,并视其为重要介质之一,从而完成对污染物行为的准确模拟^[3].然而,在常规吸附实验中,研究者普遍忽略 DOC 的作用,采用各种分析手段所获得的污染物水相总量都包含了与 DOC 结合的部分.

如果考虑 DOC 的影响,线性模型中真实吸附系数应校正为^[3]:

$$K'_d = K_d(1 + K_{doc}[DOC]) \tag{1}$$

类似地, Freundlich 式中的吸附系数应校正为:

$$K'_F = K_F(1 + K_{doc}[DOC])^n \tag{2}$$

其中, K_F 是用过冷液态溶解度 s 标准化的液相浓度(c_L/s)求得^[8],这种处理使得 K_F 的单位不受 n 的影响,结果之间具有可比性.

天然水溶性有机碳与菲的相互作用常数 K_{doc} 一般在 5×10^4 kg/L 左右^[9],用式(1)和式(2)分别对 K_d 和 K_F 校正,所得结果参见图 2,其中,菲的 $\lg K_{oc}$ 由 4.01 增至 4.35,类似地, $\lg K_{Foc}$ 由 6.78 上升为 7.01.

相关研究表明,天津地区天然河水中 DOC 的含量通常在 30 mg/L 以上^[10],若 K_{doc} 仍取 5×10^4 kg/L,校正后的 K_{oc} 是校正前的 2.5 倍,由此可见,

溶解有机碳对土-水体系中菲吸附系数测定的影响不可忽略.由于水溶性有机碳在天然环境中普遍存在,引入相关的校正在一定程度上可减小实测数据的偏差.另一方面,如果在利用 K_{ow} 预测 K_{oc} 的关系式中引入 K_{oc} 的校正,其预测值也会相应增大.对比从吸附等温线研究文献中获取的 52 个 K_{oc} 值(见图 3),本研究直接测定结果基本落在文献数据范围之内,而校正后的结果偏高,从一个侧面表明土-水体系吸附研究可能普遍包含因不同浓度 DOC 影响所造成的误差.水溶性有机碳对 K_{oc} 测定的影响不仅反映在数值上,也反映在测定的偏差上,因此,考虑这种影响对于比较不同研究者得到的吸附参数更有意义.

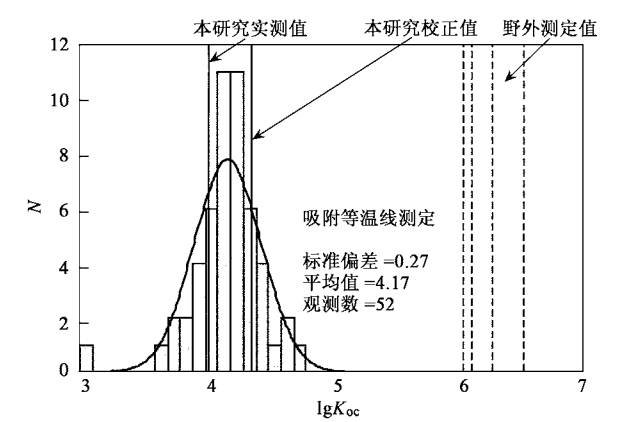


图3 校正前后的 $\lg K_{oc}$ 与文献值的比较(直方图区域:吸附等温线测定值[4, 6, 12~19];虚线区域:野外测定值[5, 7, 10, 11])

Fig. 3 Comparison of $\lg K_{oc}$ before and after correction with reported values

施治^[10]在天津地区多环芳烃污染调查中,得到的 $\lg K_{oc}$ 为 6.28, 高于一般的报道和预测值,除多环芳烃在沉积物中的锁定过程外,另一个重要原因是采用固相微萃取的方法进行水相浓度分析,而未将 DOC 的结合量包含在内.

图 3 显示野外实测的 K_{oc} 值明显高于实验室吸附研究,其影响因素更加复杂,除溶解有机碳的影响之外,有机污染物在碳黑(soot carbon)和颗粒中的锁定过程(sequestration)是导致污染物固相浓度增大的重要原因. McGroddy 等人认为,在沉积物多环芳烃的总浓度中,只有有限的一部分对平衡分配有效,不加区分地用实测浓度来计算 K_{oc} 值必然导致结果的偏差^[6];而将天然有机碳分为有机碳和碳黑,同时考虑这 2 类有机碳对有机污染物在土-水平衡体系中分配系数的贡献,能较好地解释 K_{oc} 实测

值高于预测值的现象.但在短时间的吸附实验中,锁定过程可能不足以实质性地影响实验结果.

应当指出,天然有机碳对有机污染物的结合特征随有机碳的组成特征而变化,具有不同分子量和不同官能团的溶解有机碳对有机污染物的吸附特征有所不同^[20].由于天然溶解有机碳的组成相当复杂,对 K_{oc} 的精确校正还有待于对溶解有机碳组分的准确认识,以及各组分对有机污染物吸附的相对贡献.

3 结论

在土-水平衡体系中,水溶性有机碳能增大水相中有机污染物的浓度,忽略这种作用将导致 K_{oc} 数值处理上的偏差,引入对水溶性有机碳的校正则可获得更加可靠的结果.本文以菲为代表性污染物,其 $\lg K_{oc}$ 由 4.01 校正为 4.35, $\lg K_{Foc}$ 由 6.78 校正为 7.01.

参考文献:

[1] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibriums of nonionic organic compounds between soil organic matter and water [J]. Environ. Sci. Technol., 1983, 17(4): 227 ~ 231.

[2] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural water sediments [J]. Water Res., 1979, 13: 241 ~ 248.

[3] Lee C L, Kuo L J. Quantification of the dissolved organic matter effect on the sorption of hydrophobic organic pollutant: application of an overall mechanistic sorption model [J]. Chemosphere, 1999, 38(4): 807 ~ 821.

[4] 陈华林,陈英旭. 沉积物对菲和五氯酚的吸附性能 [J]. 环境化学, 2003, 22(2): 159 ~ 165.

[5] McGroddy S E, Farrington J W. Sediment pore water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts [J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(6): 1542 ~ 1550.

[6] McGroddy S E, Farrington J W, Gschwend P M. Comparison of the in situ and Desorption Sediment-water Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(1): 172 ~ 177.

[7] Foster G D, Roberts Jra E C, Gruessnerb B, Velinskyc D J. Hydrogeochemistry and transport of organic contaminants in an urban watershed of Chesapeake Bay (USA) [J]. Appl. Geochem., 2000, 15(7): 901 ~ 915.

[8] Carmo A M, Hundal L S, Thompson M L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(20): 4363 ~ 4369.

[9] Gauthier T D, Shane E C, Guerin W F, Rudolf Seitz W, Grant C L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium

- constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20**(11): 1162 ~ 1166.
- [10] 施治. 天津河流系统中的多环芳烃污染 [D]. 北京: 北京大学, 2003.
- [11] Kayal S I, Connell D W. Partitioning of unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons between surface sediments and the water column in the Brisbane River estuary [J]. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 1990, **41**: 443 ~ 456.
- [12] Mackay D, Shiu W, Ma K. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Volume V, Pesticide Chemicals* [M]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1997.
- [13] 何耀武. 多环芳烃类化合物在土壤上的吸附 [J]. *应用生态学报*, 1995, **6**(4): 423 ~ 427.
- [14] Weber Jr. W J, Huang W L. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under Nonequilibrium Conditions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**(3): 881 ~ 888.
- [15] Huang W L, Young T M, Schlautman M A, Yu H, Weber Jr. W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(6): 1703 ~ 1710.
- [16] Laor Y, Rebhun M. Complexation-flocculation: A new method to determine binding coefficients of organic contaminants to dissolved humic substances [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(12): 3558 ~ 3564.
- [17] Kan A T, Fu G, Hunter M, Chen W, Ward C H, Tomson M B. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(7): 892.
- [18] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(2): 264 ~ 269.
- [19] 陈华林, 陈英旭, 王子健, 沈梦蔚, 许云台. 中国南方河流和湖泊沉积物对菲的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(5): 120 ~ 124.
- [20] Salloum M J, Chefetz B, Hatcher P G. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(9): 1953 ~ 1958.