

多环芳烃在黄河水体颗粒物上的表面吸附和分配作用特征

孟丽红, 夏星辉*, 余晖, 沙玉娟

(北京师范大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100875)

摘要:通过模拟实验研究了多环芳烃在黄河水体颗粒物上的吸附特征, 重点探讨了表面吸附和分配作用对吸附的贡献, 结果表明: ① 随着泥沙含量的增加, 总吸附量在增加, 而单位颗粒物的吸附量却在减少; 且泥沙含量不同时, 吸附等温式的拟合方程也不同; ② 颗粒物对多环芳烃的吸附等温线与吸附-分配复合模式拟合较好; 表面吸附和分配作用对多环芳烃的吸附实验值与吸附-分配模式中的理论值比较吻合; ③ 在实验浓度范围内, 黄河颗粒物对多环芳烃的吸附以表面吸附为主, 如当颗粒物含量为 3.8 和 15 g/L, 液相平衡浓度分别为 2.84、2.35 和 3.4 $\mu\text{g/L}$ 时, 表面吸附对总吸附的贡献分别为 67.85%、65.6% 和 62.69%; 且表面吸附对总吸附的贡献大小顺序可以用泥沙含量表示为: 3 g/L > 8 g/L > 15 g/L, 即随着泥沙含量的增加, 表面吸附的贡献有减小的趋势; ④ 单一多环芳烃在颗粒物上的单位吸附量大于 3 种多环芳烃共存时的单位吸附量, 这从另一角度证实多环芳烃在黄河水体颗粒物上的吸附以表面吸附为主。

关键词:多环芳烃; 表面吸附; 分配作用; 黄河; 苯并(a)芘

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0892-06

Adsorption and Partition of PAHs on Particles of the Yellow River

MENG Li-hong, XIA Xing-hui, YU Hui, SHA Yu-juan

(State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Experiments were carried out to study the sorption of PAHs Benzo(a)pyrene, chrysene and Benzo(g,h,i)perylene on particles of the Yellow River. The contributions of adsorption and partition to the sorption of PAHs were investigated. Several significant results were obtained from the study: ① The total sorption capacity increases with the particle content while the sorption capacity of unit weight particle decreases; the isotherms of Benzo(a)pyrene depend on the particle content. ② Isotherms of Benzo(a)pyrene can be fitted with the Dual Adsorption-Partition model under different particle content; the measured value of the adsorption and partition are in accord with the theoretical value of the Dual Adsorption-Partition model. ③ The adsorption is predominant in the sorption of Benzo(a)pyrene. When the particle contents are 3, 8 and 15 g/L and the liquid equilibrium concentrations are 2.84, 2.35 and 3.4 $\mu\text{g/L}$, respectively, the contributions of adsorption are 67.8%, 65.6% and 62.69%, respectively. In addition, the contributions of adsorption have a decreasing trend with the increase of the particle content. ④ The sorption capacity of Benzo(a)pyrene being alone are bigger than that with other PAHs chrysene and Benzo(g,h,i)perylene coexisting in the water system, this also proves that the adsorption is predominant in the sorption of PAHs.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); adsorption; partition; Yellow River; benzo(a)pyrene

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类具有致畸、致癌、致突变的有机污染物。近年来一些研究表明, 国外很多水体受到多环芳烃的污染^[1]; 在我国主要河流如黄河、长江、珠江等流域的水体和表层沉积物中也发现了多环芳烃的污染^[2~4]。

多环芳烃在土壤或沉积物上的吸附作用是影响其归趋的关键过程, 有关多环芳烃的吸附研究已经取得了许多可借鉴的成果。针对其吸附机理, 提出了许多理论和模型^[5,6,9,10]。同时还探讨了多种环境因素诸如溶解性有机质^[8]、腐殖质^[5]、炭黑^[10]、以及煤焦油^[11]等对 PAHs 在土壤、沉积物上吸附作用的影

响, 并且指出多环芳烃在土壤、沉积物上的吸附一般以分配作用为主。但有关多环芳烃在高含沙水体、有机质含量较低的泥沙上的吸附特征研究还相当缺乏。

黄河是我国第 2 大河, 其泥沙含量高达 28 g/L, 且多环芳烃也是黄河水体的主要有毒有机污染物之一。因此, 本文针对黄河泥沙含量高、颗粒物中有机质含量低的这一特点, 主要研究几种多环芳烃蒽、苯并(a)芘和苯并(g,h,i)芘在黄河水体颗粒物上的表

收稿日期: 2005-04-02; 修订日期: 2005-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40201046); 国家自然科学基金委员会、水利部黄河水利委员会联合研究基金项目(50239010)

作者简介: 孟丽红(1979~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境模拟与污染控制。

* 通讯联系人, E-mail: xiakh@bnu.edu.cn

面吸附和分配作用特征,重点探讨表面吸附和分配作用对吸附的贡献,确定多环芳烃在颗粒物上的吸附机理,从而为全面揭示有机污染物在多介质水体中的迁移转化过程提供依据,为水体污染治理提供科学根据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

选取黄河干流上较具代表性的花园口河段的水样和颗粒物进行模拟实验,所用的水样和颗粒物样品均采自花园口河段中央,采样时间为 2004-04-24.其中颗粒物样品是黄河水体中的悬浮泥沙静置沉降所得.所采集水样在 4℃ 下的冰箱中保存,以进行模拟实验.颗粒物样品除去其中的石块、植物枝叶等杂物,自然风干研碎后过 20 目筛,贮存于 4℃ 冰箱中以备用.

1.2 主要试剂

选取蒎、苯并(a)蒎和苯并(g,h,i)蒎 3 种多环芳烃进行研究,各种多环芳烃的液体标样均购于国家标准物质中心.固体标样蒎为 Fluka 公司生产,苯并(a)蒎和苯并(g,h,i)蒎均为 Accu Standard 公司生产.

1.3 实验方法

1.3.1 颗粒物和水质分析方法

颗粒物粒径组成分析方法为比重计法;颗粒物中有机质含量的测定采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法(即电热板重铬酸钾法)^[12];参考汤鸿霄等对土壤的逐级分离程序^[13],利用化学方法将颗粒物中的有机质去除;利用 ASAP-2010 型比表面积及孔径分析仪测定颗粒物的比表面积和孔径;水样中溶解性有机质的测定采用 Phoenix-8000 型总有机碳分析仪.

1.3.2 多环芳烃储备液的配制及测定

过量的多环芳烃固体标样加入到已灭菌的黄河上清液中混合,同时加入 100mg/L Na₂N₃,由于这 3 种多环芳烃在水中溶解度太低,在黄河上清液中加

入甲醇以增加溶解度,但含量不超过 0.1%,此时颗粒物对多环芳烃的吸附作用不会受到甲醇的影响^[14],将上述溶液超声处理 1h,在摇床上振荡过夜,将过量的多环芳烃固体用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤,清液存于棕色容量瓶中,用封口膜密封,于冰箱内保存,作为多环芳烃储备液.

多环芳烃的分析方法参见文献[18].

1.3.3 吸附解吸实验

根据黄河花园口水体近年监测数据,泥沙含量一般在枯水期为 2g/L、年平均为 4g/L,丰水期为 8g/L,高含沙量时一般达到 15g/L.因此,本研究模拟黄河自然含沙量以 3、8 和 15g/L 为例,探讨苯并(a)蒎在不同含量颗粒物上的吸附作用.

将配制好的多环芳烃储备液加入到装有河水水样的烧杯中,配制成一系列 100mL 具有不同初始浓度的多环芳烃溶液,加入一定量的泥沙,烧杯口覆盖封口膜,放入恒温(25℃)培养振荡器中于暗处振荡培养,转速为 125 r·min⁻¹.达到平衡时间后同时取下,以 4 000r/min 离心 15min,得到平衡后的液相溶液,并根据液相平衡浓度计算出相应的固相上的含量,绘制吸附等温线;向弃去上层清液的颗粒物中再加入 100mL 不含颗粒物的灭菌黄河上清液进行解吸实验,振荡 48h 后离心,取上层清液测定多环芳烃的浓度.每组实验设计 3 个平行样.

2 结果与讨论

2.1 河水水质和颗粒物理化性质

所用花园口颗粒物样品的粒径组成分析和水样理化参数分别如表 1 和表 2 所示.颗粒物样品有机质含量为 0.62%,含量相对较低,比表面积为 10.04m²/g,孔径为 8.38nm.

表 1 颗粒物样品粒径组成分析

Table 1 Distribution of particle size

粒径组成/mm	0.02~2	0.002~0.02	<0.002
质量分数/%	78.6	13	8.4

表 2 黄河花园口断面水质/mg·L⁻¹

Table 2 Water quality of the Yellow River at the Huayunkou Station/mg·L⁻¹

pH 值	溶解氧	高锰酸盐指数	BOD ₅	NH ₄ ⁺ -N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	DOC
7.67	10.7	8.5	4.0	0.55	66.7	18.2	71.4	82.8	106.5	184.5	2.73

2.2 多环芳烃在颗粒物上的吸附等温线

本研究以苯并(a)蒎为例探讨多环芳烃在颗粒

物上的吸附特征.如图 1 所示,当体系中泥沙含量分别为 3、8 和 15g/L 时,苯并(a)蒎在颗粒物上的总吸

附量随着体系中颗粒物含量的增加而增加,但就单位颗粒物的吸附量而言,却表现出明显的降低趋势.例如,当液相平衡浓度为 $3.30\mu\text{g/L}$ 时,泥沙含量为 3g/L 时固相吸附量为 $4.32\mu\text{g/g}$,而 8g/L 和 15g/L 的吸附量则分别为 $2.81\mu\text{g/g}$ 和 $1.8\mu\text{g/g}$.

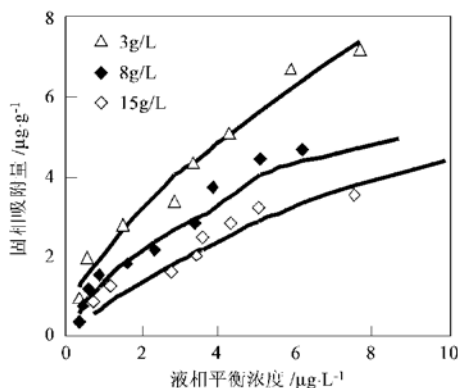


图 1 苯并(a)芘在不同含量颗粒物上的吸附等温线
Fig. 1 Sorption isotherms of Benzo(a) pyrene on particles with different content

由图 1 可知,随着体系中苯并(a)芘液相平衡浓度的增加,颗粒物上的吸附量迅速增加,且曲线类型类似于“S”型吸附曲线,其吸附可能属于多分子层吸附.但与 BET 模式拟合后发现其相关系数 (R^2) 较低,分别仅为 0.835、0.841 和 0.668,这说明苯并(a)芘的吸附不能用多分子层吸附模式来模拟. Xia 等指出^[15],在自然条件下,有机污染物在沉积物上的吸附过程是复杂的,不是单一的表面吸附或者分配过程,即吸附等温线可能是不同类型的吸附等温线的重叠,可用吸附-分配复合模式来表示,见式(1)和式(2).

$$Q = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} + K_p \cdot c_e \quad (1)$$

$$Q = K_{if} \cdot c_e^n + K_p \cdot c_e \quad (2)$$

式中, Q 为固相吸附量($\mu\text{g/g}$); $Q_{\max}$ 为给定固相的最大表面吸附浓度($\mu\text{g/g}$); b 通常称为 Langmuir 常数; c_e 为液相平衡浓度($\mu\text{g/L}$); K_p 为分配系数; K_{if} 为 Freundlich 常数或容量因子; n 为 Freundlich 指数.

(1) 式是 Langmuir 吸附等温式和线性分配等温式的复合,即表面吸附用 Langmuir 吸附等温式来表示, (2) 式是 Freundlich 吸附等温式和线性分配等温式的复合,即表面吸附用 Freundlich 吸附等温式来表示. 本实验中苯并(a)芘在颗粒物上的吸附等温线在 3g/L 时用(2)式拟合较好,而在 8g/L 和 15g/L

用(1)式拟合较好.

对于颗粒物含量为 3g/L 的体系,其拟合式为:

$$Q = 1.84 \times c_e^{0.51} + 0.28 \cdot c_e \quad (3)$$

$$(R^2 = 0.973, \text{Chi}^2 = 0.095)$$

对于颗粒物含量为 8g/L 的体系,其拟合式为:

$$Q = \frac{1.62 \cdot c_e}{1 + 0.49 \cdot c_e} + 0.26 \cdot c_e \quad (4)$$

$$(R^2 = 0.982, \text{Chi}^2 = 0.062)$$

对于颗粒物含量为 15g/L 的体系,其拟合式为:

$$Q = \frac{0.6 \cdot c_e}{1 + 0.14 \cdot c_e} + 0.21 \cdot c_e \quad (5)$$

$$(R^2 = 0.947, \text{Chi}^2 = 0.071)$$

式(3~5)中, Chi^2 表示卡方拟合指数,该数越小拟合误差越小.

从式(3)、(4)和(5)中可以看出当泥沙含量不同时,其吸附等温式也不同.当泥沙含量为 3g/L 时,在吸附-分配复合模式中其表面吸附用 Freundlich 吸附等温式拟合较好;而随着泥沙含量的增加,泥沙含量为 8g/L 和 15g/L 时,在吸附-分配复合模式中其表面吸附用 Langmuir 吸附等温式拟合较好,表面吸附为单分子层吸附模式.泥沙含量不同时苯并(a)芘表面吸附作用的拟合等温式不同的原因分析是:当泥沙含量较低时,单位固相吸附量较大,在实验液相浓度范围内,苯并(a)芘在颗粒物上的表面吸附作用还没有达到饱和,因此用 Freundlich 拟合较好;而当泥沙含量较高时,由于液相微量胶体的存在,导致固相吸附量相对较小,在实验液相浓度范围内,苯并(a)芘在颗粒物上的表面吸附作用基本达到饱和,用 Langmuir 吸附等温式拟合较好.从式(4)和(5)可以直接看出当液相平衡浓度相同时,即式中 c_e 相同时, 8g/L 体系中固相吸附量 Q 值大于 15g/L 体系中的 Q 值,因而可根据式(4)和(5)定量得到泥沙含量不同时固相吸附量的差别.

2.3 表面吸附和分配作用对多环芳烃在颗粒物上吸附作用的贡献

为了更进一步探讨黄河颗粒物对苯并(a)芘的吸附机理,证实模拟结果的可靠性,将颗粒物中的有机质去除,在去除有机质过程中由于双氧水氧化程度不够大,会有部分残留的有机质存在,分析这些物质主要是包裹在颗粒物中的部分大分子量的腐殖质,即“玻璃”态有机质,据 Xing 等人研究这部分物质主要以孔隙填充方式对有机化合物进行吸附^[16,17],因此将这部分物质直接归于表面吸附部

分, 相当于所去除的有机质主要是有机质中的无定形有机质即“橡胶”态有机质, 这部分“橡胶”态有机质对有机化合物的吸附以溶解相方式即分配方式吸附。其实验结果如图 2 所示, “橡胶”态有机质对苯

并(a) 芘的分配作用则是颗粒物的固相吸附量与表面吸附量之差。从图 2 中可以看出, 表面吸附在多环芳烃的总吸附中占有较大的比例。

黄河颗粒物中的表面吸附作用和分配作用与吸

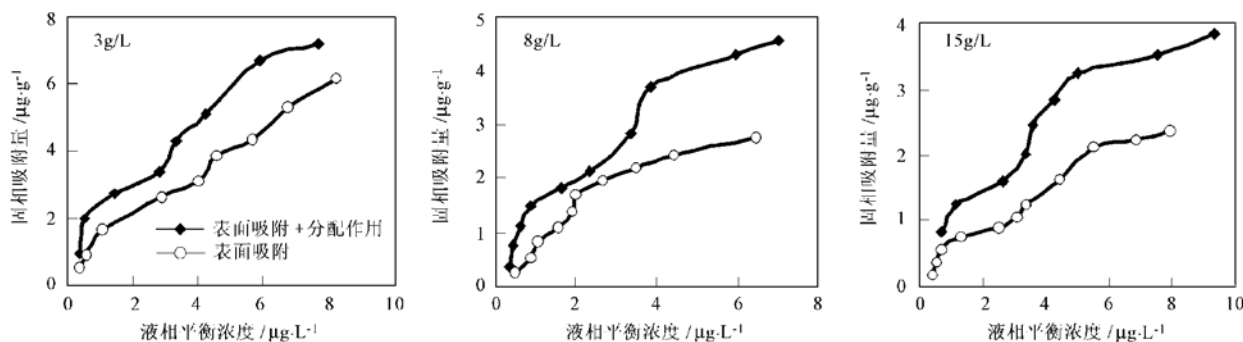


图 2 苯并(a)芘在颗粒物上的总吸附和表面吸附作用(颗粒物含量分别为 3g/L、8g/L 和 15g/L)

Fig. 2 Sorption and adsorption of Benzo(a) pyrene on particles with different content

附-分配复合模式拟合结果的比较如图 3 所示, 其中表面吸附的实验值与吸附-分配复合模式中表面吸附的理论值拟合较好, 当颗粒物含量为 3g/L、8g/L 和 15g/L 时, 二者的相关系数 (R^2) 如表 3 所示, 可看出二者相关系数较高, 这说明颗粒物对苯并(a)芘的吸附等温线在实验浓度范围内可以用吸附-分配复合模式表达, 且表面吸附对吸附的贡献较大, 其所占的比例随着平衡时液相浓度的不同为 25%~67%, 一般在液相平衡浓度为 2.0~4.0 μg/L 时达到最大, 如当颗粒物含量为 3、8 和 15g/L, 液相平衡浓度分别为 2.84、2.35 和 3.4 μg/L 时, 表面吸附的

贡献分别为 67.85%、65.6% 和 62.69%。分析其原因, 主要与黄河颗粒物中有机质含量较低, 矿物质含量较高有很大关系, 一般在多环芳烃浓度很低时, 表面吸附和分配作用同时进行, 这时吸附以表面吸附为主, 在多环芳烃液相浓度为 2.0~4.0 μg/L 时达到最大, 在以后的液相浓度增加的过程中, 由于表面吸附的吸附点位和空隙的填充, 表面吸附会慢慢达到饱和, 从而表面吸附所占的比例也开始下降。因此, 随着液相多环芳烃浓度的增加, 表面吸附作用在吸附中所占的比例又有下降的趋势。

有机质分配作用的实验值与吸附-分配复合模

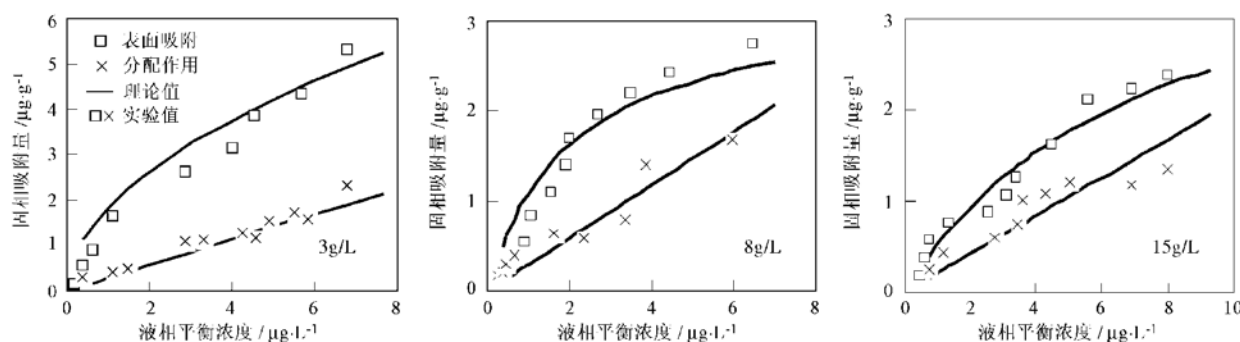


图 3 苯并(a)芘在不同含量颗粒物上表面吸附和分配作用的实验值和理论值的比较

Fig. 3 Comparison of measured and theoretical values of adsorption and partitioning of Benzo(a) pyrene on particles

式中分配作用的理论值的拟合结果可从图 3 中看出, 分配作用的实验结果总体而言在模拟线上, 相关性较好, 但误差略有些偏大。二者的相关系数和误差分析如表 3 所示。

从图 3 中可以看出, 当泥沙含量不同时, 表面吸

附和分配作用对吸附的贡献也不同, 总体来说, 表面吸附对吸附的贡献大小顺序可以用泥沙含量表示为: 3g/L > 8g/L > 15g/L, 且当泥沙含量为 15g/L 时, 表面吸附的贡献在整个实验浓度范围内为 60% 左右, 分析其原因, 可能是高泥沙含量影响污染物与

表 3 苯并(a)芘在不同颗粒物含量上表面吸附与分配作用的实验值与理论值的拟合参数和误差分析

Table 3 Fitting parameter and deviation of measured and theoretical values of adsorption and partition of Benzo(a)pyrene on particles

拟合参数	3g/L		8g/L		15g/L	
	表面吸附	分配作用	表面吸附	分配作用	表面吸附	分配作用
相关系数(R^2)	0.981	0.977	0.959	0.926	0.958	0.927
卡方拟合指数(χ^2)	0.082	0.062	0.088	0.112	0.025	0.152

每一活性表面位的接触,从而使表面吸附对总吸附的贡献随着泥沙的增加有减少的趋势.

2.4 3 种多环芳烃共存对单一多环芳烃吸附作用的影响

蒽、苯并(a)芘和苯并(g,h,i)芘 3 种多环芳烃共存对苯并(a)芘在颗粒物上的吸附作用影响如图 4 所示.单一苯并(a)芘存在时,其吸附量要大于 3

种多环芳烃共存时苯并(a)芘在颗粒物上的吸附量,当泥沙含量为 4g/L,液相平衡浓度为 1.69 $\mu\text{g/L}$,苯并(a)芘单独存在时,其在颗粒物上的吸附量为 2.84 $\mu\text{g/g}$,而 3 种多环芳烃共存时苯并(a)芘在颗粒物上的吸附量为 2.05 $\mu\text{g/g}$,这也从另一个角度证实了多环芳烃在黄河颗粒物上的吸附以表面吸附为主,3 种多环芳烃共存会在颗粒物表面产生竞争吸

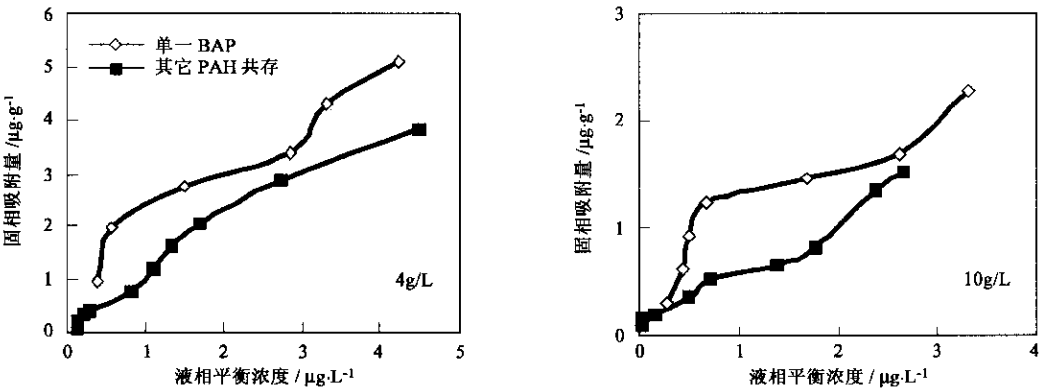


图 4 其他多环芳烃共存对苯并(a)芘吸附作用的影响

Fig. 4 Influence of other PAHs coexisting on the sorption of Benzo(a)pyrene onto the particles

附,从而使苯并(a)芘的单位固相吸附量减少.

3 结论

(1)泥沙含量对多环芳烃的吸附有一定影响,随着泥沙含量的增加,总吸附量在增加,而单位吸附量却在减少;且泥沙含量不同时,吸附等温式的拟合方程也不同.

(2)多环芳烃在颗粒物上的吸附等温式与吸附-分配复合模式拟合较好,且表面吸附作用和分配作用对多环芳烃的吸附实验值与吸附-分配模式中的理论值比较吻合.

(3)在实验浓度范围内,颗粒物对多环芳烃的吸附以表面吸附为主,如当颗粒物含量为 3、8 和 15 g/L,液相平衡浓度分别为 2.84、2.35 和 3.4 $\mu\text{g/L}$ 时,表面吸附的贡献分别为 67.85%、65.6% 和 62.69%;且表面吸附对总吸附的贡献大小顺序可以用泥沙含量表示为:3g/L>8g/L>15g/L,即随着泥

沙含量的增加,表面吸附对总吸附的贡献有减小的趋势.

(4)单一多环芳烃在颗粒物上的单位吸附量大于 3 种多环芳烃共存时的单位吸附量,从而从另一角度证实黄河中的颗粒物对多环芳烃的吸附以表面吸附为主.

参考文献:

[1] Rogers H R. Contamination in estuarine sediments using the equilibrium partitioning-toxic unit approach [J]. Sci. Total. Environ., 2002, 290(1-3):139~155.
[2] 李任伟,李原,张淑坤,等. 黄河三角洲沉积物烃类污染及来源[J]. 中国环境科学,2001, 21(4):301~305.
[3] 刘敏,侯立军,邹惠仙,等. 长江口潮滩表层沉积物中多环芳烃分布特征[J]. 中国环境科学,2001, 21(4):343~346.
[4] 麦碧娴,林峰,张干,等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. 环境科学学报,2000, 20(2):192~197.
[5] Kopinke F D, Georgi A, Mackenzie K. Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1.

- Structure-Property Correlation [J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(12): 2536~ 2542.
- [6] Bouchard D C. Sorption kinetics of PAHs in methanol-water systems [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, **34**: 107 ~ 120.
- [7] 王兆同, 王郁, 胥峥, 等. 黄浦江底泥对多环芳烃菲的吸附过程模拟[J]. 华东理工大学学报, 1999, **25**(2): 156~ 159.
- [8] 周岩梅, 刘瑞霞, 汤鸿霄. 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(2): 216~ 223.
- [9] Xia G S, Ball W P. Adsorption-partition uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**(2): 262~ 269.
- [10] Hong L, Ghosh U, Mahajan T, *et al.* PAH sorption mechanism and partition behavior in lampblack-impacted soils from former oil-gas plant sites [J]. Environ. Sci. Technol., 2003, **37**(16): 3625~ 3634.
- [11] Bayard R, Barna L, Mahjoub B, *et al.* Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, **46**: 61~ 80.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 30~ 48.
- [13] 汤鸿霄, 薛含斌, 田宝珍, 等. 逐级化学分离法对沉积物中各组分吸附作用模式的研究[J]. 环境科学学报, 1982, **2**(4): 279~ 292.
- [14] Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium [J]. Environ. Sci. Technol., 1991, **25**: 1223~ 1237.
- [15] Xia G S, Pignatella J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil [J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(1): 84~ 94.
- [16] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(Vinylchloride) and soil organic matter [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, **31**(3): 792~ 799.
- [17] Pignatello and Xing's comment on Evaluation of the glassy/rubbery model for soil organic matter [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**(16): 2837~ 2838.
- [18] 夏星辉, 余晖, 陈立. 黄河水体颗粒物对几种多环芳烃生物降解的影响研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(9): 1226~ 1231.