

混合有机污染物在土壤中的竞争吸附研究

陈迪云¹, 谢文彪¹, 吉莉², 李锦文¹, 汤泽平¹

(1. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 北华航天工业学院, 廊坊 065000)

摘要: 采用 3 种不同的溶质加入法研究溶质的吸附平衡, 即方案 ① 先加入萘, 然后再加入菲; 方案 ② 萘和菲同时加入; 方案 ③ 先加入菲, 然后再加入萘. 研究结果表明同一溶质在有其它溶质竞争的情况下, 表现出与单一纯溶质吸附时不同的吸附行为. 随着竞争溶质浓度的增加, 萘的吸附等温线的线性程度不断升高, 吸附量降低. 而菲则只是在实验方案 ③ 时, 线性程度明显升高. 随着竞争溶质初始浓度的增加, K_{oc} 的值不断减小, 当竞争浓度大约增加到 $0.5S_w$ 后, K_{oc} 基本不变化, 达到了最小值. 同时发现分子体积较大、亲水性较强的菲比分子体积较小、亲水性较弱的萘具有更强的竞争吸附能力.

关键词: 亲水有机物; 竞争吸附; 机理

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)07-1377-06

Competitive Sorption of Mixed Organic Pollutants by Soils

CHEN Diyun¹, XIE Wenbiao¹, JI Li², LI Jinwen¹, TANG Zeping¹

(1. School of Environmental Science & Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China)

Abstract: Binary sorption equilibria were measured using three different loading methods: Method ① Naphthalene loaded before phenanthrene; Method ② Both Solutes loaded simultaneously; Method ③ Naphthalene loaded after phenanthrene. Each having 110 reactors and 10 levels of initial concentrations for both tested organic solutes. This is very different from previous studies which employed one single initial concentration of the primary solute and multiple concentration levels of the competitor and loaded both solutes simultaneously. Results indicate that the adsorption behavior of the same solute on the same sorbent with competing solute is distinctly different from its single adsorption behaviors. Naphthalene isotherm becomes more linear as phenanthrene concentration increases in the binary systems tested using all three loading methods. In contrast, phenanthrene isotherm remains nonlinear when it was loaded after or loaded simultaneously with naphthalene. It becomes more linear as a function of naphthalene concentration only when phenanthrene was loaded before naphthalene. The K_{oc} values decrease as a function of competing solute concentration (c_e), and approach to the lowest value when this c_e is about $0.5S_w$. IAST provides better predictions for the sorption only when the competing solute is at lower c_e ($< 0.01 S_w$). Large-size and more hydrophobic phenanthrene competes favorably with the small-size and relatively less hydrophobic naphthalene, and the heterogeneity of natural organic matter associated with the soil may have strong influence on the competitive phenomena between the tested solutes.

Key words: hydrophobic organic compound; competitive adsorption; mechanism

吸附是污染物在自然环境中十分重要的行为, 它控制着污染物的转移、积累、活性和降解. 吸附等温线的研究是探讨吸附过程最重要途径, 为此, 不少学者对此进行了深入的研究, 但是大多数研究是针对单一的有机污染物开展的, 而天然水环境系统受到不同物理化学性质的有机化合物的混合污染是非常普遍的现象. 虽然发现电离或极性污染物在土壤中的竞争吸附行为有 20 多年的时间了, 但目前还没有建立起完整的竞争吸附理论, 特别是非极性和弱极性的亲水有机污染物在土壤、沉积物中的竞争吸附行为一直还是环境科学界广泛讨论的问题. 在早期, Chiou 等的研究认为芳香化合物在土壤中没有竞争吸附现象^[1]. 而后来的研究者陆续发现了非极性和弱极性有机物的竞争吸附行为, 并认为有机化合物之间的竞争吸附效应将明显地影响他们在水环

境中的迁移行为. 如 Xing 等的研究发现 Atrazine (一种除草剂) 和 Prometon (一种杀虫剂) 之间具有竞争吸附作用^[2]. Xia 等研究了三氯苯、菲、萘和芘等低极性的化合物在黑灰色粉砂壤土中的吸附行为. 他们研究发现, 在竞争吸附情况下, Freundlich 方程参数较单溶质时的 Freundlich 方程参数有很大的变化^[3]. 徐霞等研究了共存有机物对毒死蜱在沉积物上吸附的影响, 发现苯酚和芘对毒死蜱在沉积物上具有明显的竞争吸附作用, 而且极性的苯酚和比非极性的芘具有更强的竞争吸附作用^[4]. 研究者采用 Langmuir 模型, Freundlich 模型, 理想溶液吸

收稿日期: 2005-07-22; 修订日期: 2005-10-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40173036); 广东省环境保护局科技开发项目

作者简介: 陈迪云(1964~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境地球化学与环境化学, E-mail: chendiyun@tom.com

附理论模型(IAST)和Polanyi模型等动力学模型来解释获得竞争吸附数据^[5-7],但还没有一个模型能够解释全部的实验数据和现象,对灰水有机物竞争吸附机理认识还十分有限。

之前的有关双溶质竞争吸附的研究一般都只是在一个初始浓度和混合水平上进行的,而且2种竞争溶质是同时注入的,与前人研究竞争吸附方法完全不同,本文采用了3套溶质加入方法研究了菲和萘之间的竞争吸附行为,每一套方法都包括了10个初始的反应浓度,试图提出一套有效的研究双溶质竞争吸附平衡的实验程序,在比较宽的浓度范围内揭示溶质之间相互竞争作用下,复合污染物在土壤和沉积物中吸附行为,进而初步探讨多种有机物竞争作用的机制。

1 材料与方法

1.1 吸附实验与过程设计

在实验室温度($22\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,采用一步平衡批量反应实验法(CMBRs)研究共存混合有机物的竞争吸附行为。在一系列的25 mL带有密封盖的试剂瓶中加入适量的土壤和不同浓度的初始溶液,密封后振荡反应20d后(因为预备实验研究表明这样长的吸附时间,能保证达到吸附平衡),离心后取出一定的上部溶液,用HPLC测定溶液的浓度。用空白控制系统误差。空白实验表明,本次实验研究的平均系统误差小于3%,可以忽略。

采用3种不同的溶质注入方式研究双溶质(有机物)的吸附平衡。对于每1种注入方式都是110个吸附反应(器),2个有机物都有10个初始反应浓度。

方法①先进行萘的吸附,达到吸附平衡后,再进行菲的吸附。先将菲的溶液加入到装有土壤的试剂瓶中,密封后放入振荡装置中,恒定速度震荡20d,达到吸附平衡后,打开试剂瓶,取出少量的溶液用于萘的浓度。再预先计算好量的菲注入到试剂瓶中,再次密封后,再进行20d的吸附反应,使其达到吸附平衡。同样取出少量的溶液用于测定平衡溶液的萘和菲的浓度。

方法②是菲和萘同时加入,吸附作用同时进行。将一系列不同萘溶液加入到装有土壤的试剂瓶中,然后立即注入菲,密封后进行20d的吸附反应。

方法③与方法①类似,只是先进行菲的吸附,达到吸附平衡后,再进行萘的吸附。

1.2 吸附剂

选择了白云山土壤作为吸附剂,该土壤取自于广州市白云山风景区,为表层土壤(15cm)。该土壤为黄红色粘土,土壤母质为燕山晚期花岗岩,其总有机质(TOC)含量为2.7%。由于采样地点位于风景保护区,人为的有机化学污染较少。对其进行 Soxhlet 抽提,经过检测也没有发现有机污染物。适合进行竞争吸附实验研究。

1.3 吸附质

选择菲(Phen)和萘(Naph)(光谱纯>99%,购买自Aldrich化学公司)作为吸附质。菲和萘是与石油、化工和煤炭等工业有关的有机化合物,而且广泛出现在地表环境中。菲结构式中含3个苯环,而萘则含有2个苯环。由于它们的结构不同,所以表现出一些不同物理化学性质,如萘和菲的摩尔质量(M)分别为128.2 g/mol和178.2 g/mol;水溶性(S_w)分别为31.5 mg/L和1.12 mg/L,摩尔体积(V_m)分别为111 cm³/mol和152 cm³/mol。

1.4 溶液配制与分析方法

原始溶液是将一定量的萘或菲溶解到甲醇中配制成的,然后用甲醇将其稀释成各种浓度的原始溶液。采用二次去离子水(Milli-Q, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)来配制各种浓度的水溶液。在去离子水中加入0.005 mol/L CaCl₂作为水中的主要矿物质组分,加入100 mg/L的NaN₃抑制生物活性,同时加入5 mg/L NaHCO₃缓冲水的pH,使它在7.0左右,这样的溶液称为背景溶液。将原始溶液与背景溶液混合,便配制成了吸附实验使用的各种浓度的初始溶液。在配制成的初始溶液中,应保证甲醇的浓度小于0.2%,以免出现甲醇的竞争效应。液相中的溶质浓度采用HPLC分析,固相中的浓度通过质量平衡计算获得。

2 结果与分析

2.1 模型分析

将实验数据采用Freundlich吸附模型和理想吸附溶液理论(IAST)进行计算分析。

Freundlich 吸附模型:

$$q_e = K_F c_e^n$$

q_e 为平衡固相(土壤)中吸附质的浓度($\mu\text{g/g}$); c_e 为平衡水相中吸附质的浓度($\mu\text{g/L}$); n 为吸附等温线线性指示参数; K_F 为Freundlich吸附量参数。该模型广泛用于描述吸附剂和吸附质有多种相互作用能的固相吸附作用。3套实验方案所获得的实验数据,经过Freundlich模型处理后的吸附等温线见图1。

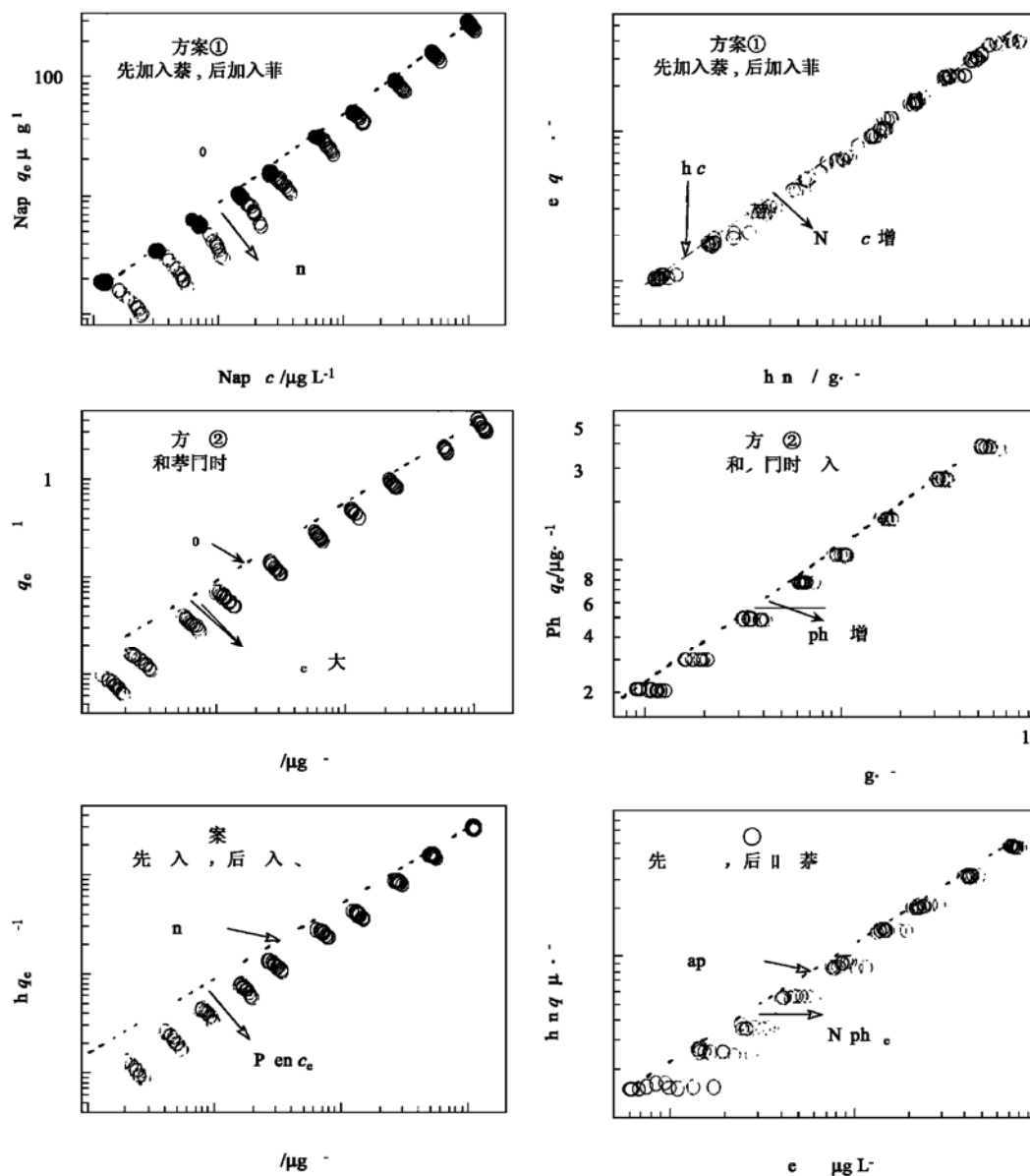


图 1 3 种不同的研究方案所获得的菲和萘的竞争吸附等温线

Fig. 1 Competitive sorption isotherms of phenanthrene and naphthalene using three different methods

理想吸附溶液理论 (IAST) 模型: 该理论应用于竞争吸附的假设为: ①吸附质在溶液和固相中的活度系数是单一的; ②每一个吸附质分子进入到吸

附剂表面不同的吸附位的能力是一样的; ③吸附质的逸度等于在吸附剂上的摩尔分数. 根据这些假设, 推导出 IAST 竞争吸附方程如下:

$$c_{e, \text{Naph}}^B = \frac{q_{e, \text{Naph}}^B}{q_{e, \text{Naph}}^B + q_{e, \text{Phen}}^B} \left[\frac{n_{\text{Phen}}^S K_{F, \text{Naph}}^S}{n_{\text{Phen}}^S q_{e, \text{Naph}}^B + n_{\text{Naph}}^S q_{e, \text{Phen}}^B} \right]^{n_{\text{Naph}}^S} \quad (1)$$

$$c_{e, \text{Phen}}^B = \frac{q_{e, \text{Phen}}^B}{q_{e, \text{Naph}}^B + q_{e, \text{Phen}}^B} \left[\frac{n_{\text{Naph}}^S K_{F, \text{Phen}}^S}{n_{\text{Phen}}^S q_{e, \text{Naph}}^B + n_{\text{Naph}}^S q_{e, \text{Phen}}^B} \right]^{n_{\text{Phen}}^S} \quad (2)$$

$$q_{e, \text{Naph}}^B = \frac{V_{\text{Reactor}}}{M_{\text{Sorbent}}} \left[c_{0, \text{Naph}}^B - \frac{q_{e, \text{Naph}}^B}{q_{e, \text{Naph}}^B + q_{e, \text{Phen}}^B} \left[\frac{n_{\text{Phen}}^S K_{F, \text{Naph}}^S}{n_{\text{Phen}}^S q_{e, \text{Naph}}^B + n_{\text{Naph}}^S q_{e, \text{Phen}}^B} \right]^{n_{\text{Naph}}^S} \right] \quad (3)$$

$$q_{e, \text{Phen}}^B = \frac{V_{\text{Reactor}}}{M_{\text{Sorbent}}} \left[c_{0, \text{Phen}}^B - \frac{q_{e, \text{Phen}}^B}{q_{e, \text{Naph}}^B + q_{e, \text{Phen}}^B} \left(\frac{n_{\text{Naph}}^S K_{F, \text{Phen}}^S}{n_{\text{Phen}}^S q_{e, \text{Naph}}^B + n_{\text{Naph}}^S q_{e, \text{Phen}}^B} \right)^{n_{\text{Phen}}^S} \right] \quad (4)$$

S: 单溶质体系; B: 双溶质体系; c_0 : 初试浓度; V_{Reactor} 反应器(试剂瓶)体积; M_{Sorbent} : 吸附剂的质量; q_e 、 c_e 、 n 和 K_F 与 Freundlich 方程参数所代表的意义相同. 根据方程(1)~(4) 计算获得萘和菲的 IAST 模型曲线分别绘制在图 2、3 上, 为了方便对比, 分别将萘和菲低的竞争溶液浓度($c_e < 0.01 S_w$) 和高的竞争溶液浓度($c_e > 0.5 S_w$) 2 种情况下, 3 套实验研究方案所获得的 Freundlich 吸附等温线也画在图 2、3 上, 以便于对比.

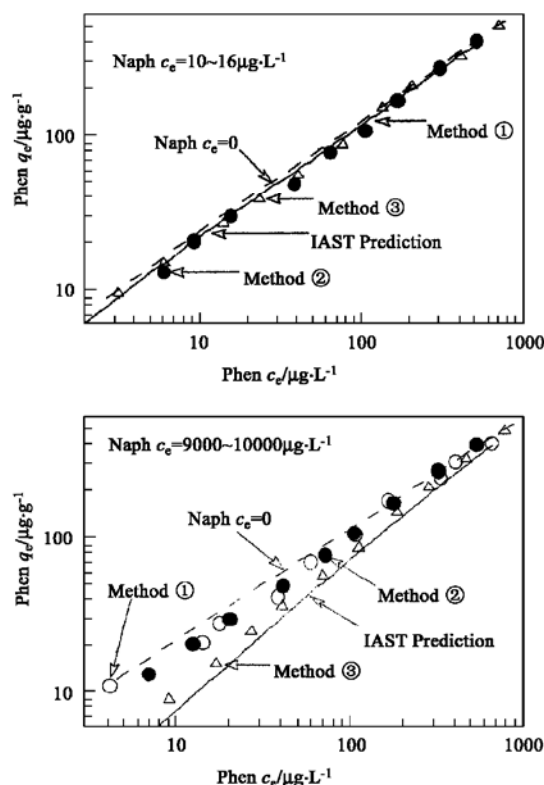


图 2 菲在 2 个不同浓度水平的萘竞争下的吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherms of phenanthrene in competing with naphthalene at two concentrations

2.2 竞争吸附行为

从上述菲和萘在土壤中的竞争实验研究结果可以明显看出, 在有无竞争溶质存在, 以及在不同竞争浓度的情况下, 菲或萘的 Freundlich 模型的方程参数都有明显的不同, 表现出完全不同的吸附行为. 具体表现为:

(1) 竞争吸附对吸附等温线的线性程度有明显影响 随着双溶质竞争体系中的菲浓度的增加, 萘的等温线的线性程度在 3 种不同的实验方案中都迅

速升高; 而菲的等温线的非线性在萘先入和两者同时加入的情况下 n 的值变化较小(方法 ①和方法 ②). 但在先加入菲, 再加入萘时(方法 ③), 菲的等温线的线性程度随萘的浓度的增加也不断升高.

(2) 竞争吸附对吸附量的影响 在低溶液浓度($c_e < 0.01 S_w$) 下, 2 个吸附质的有机碳标准化单点吸附系数的数值比高浓度下的数值要高很多倍, 而且高于采用 $\lg K_{ow} - \lg K_{oc}$ 关系式计算出来的数值.

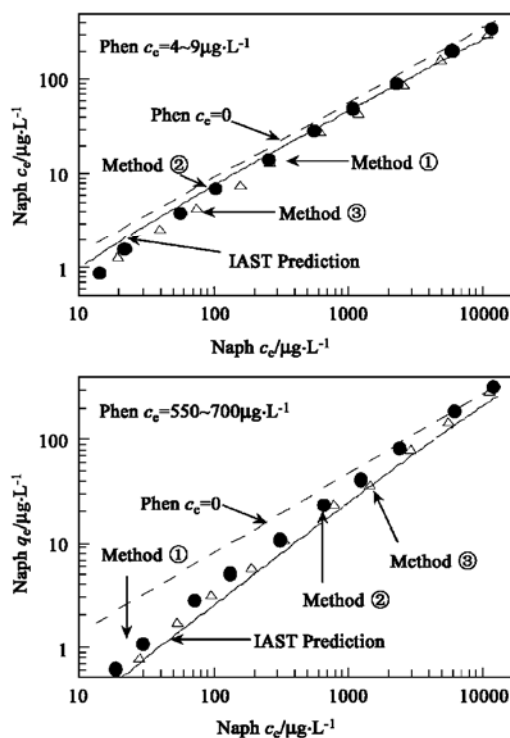


图 3 萘在 2 个不同浓度水平的菲竞争下的吸附等温线

Fig. 3 Sorption isotherms of naphthalene in competing with phenanthrene at two concentrations

K_{oc} 值随着共存溶质的浓度(c_e) 的增加而减少, 说明在竞争溶质的作用下, 吸附量有降低的趋势. 实验结果还显示出, 在浓度较低的阶段 K_{oc} 的下降速度快, 随着浓度的增加, K_{oc} 值变化减少, 当共存溶质的浓度(c_e) 达到 $0.5 S_w$ 左右时, K_{oc} 值达到最低, 即当 $c_e > 0.5 S_w$ 时, 受共存溶质的竞争影响较小, 它与采用 $\lg K_{ow} - \lg K_{oc}$ 关系式计算出来的数值基本一致.

(3) IAST 模型 从图 3 上可以看出, 萘的竞争吸附数据在低和高 2 个浓度段都与 IAST 模型比较相符, 这似乎能够表明该模型能够比较合理地定量

计算和预测在有菲竞争下, 萘吸附到土壤中的行为. 但从图 2 上则可以看出, 对于菲在萘竞争下的吸附作用实验数据只有在比较低的浓度条件下与 IAST 模型比较吻合, 而在较高浓度情况下, 出现明显的偏离, 特别是在萘先加入或萘和菲同时加入(方法 I 和方法 II)的 2 种情况下的偏差更大, 该模型基本不能用于解决菲在有萘竞争情况下的吸附行为.

3 讨论

Charles E Schaefer 等^[8]研究 TCE 和 PCE 的解吸等温线, 发现吸附位的不均匀性会引起竞争吸附作用, 其吸附行为不能用理想溶液的吸附等模型来解释. Xia^[3, 6]采用 Polanyi 模型来解释低极性有机污染物在天然吸附剂的竞争吸附, 他们认为低极性灰水有机物的竞争吸附作用主要是由于吸附剂中的微孔隙作用的结果. 认为在固相物质中, 有许多孔隙存在, 一些空隙直径较小, 不利于大体积的有机物进入, 但可以容纳小的有机物分子. 已有的研究表明, 灰水有机物主要是吸附在土壤有机质中^[1, 7, 10, 11]. 本研究表明白云山土壤有机质是高度不均一的, 其中含腐殖酸、干酪根和黑碳(烟灰、木炭)等. 之前对 Chelsea 土壤有机质的研究也发现了类似的结果^[10, 11]. 这些有机质具有不同的物理化学结构, 表现出不同的吸附行为, 如黑碳和成熟的干酪根等是表面积很大的含碳物质, 吸附实验结果表明这类表面积大的土壤有机质具有很强的吸附能力, 其吸附等温线的非线性程度很高. 所以灰水有机物之间表现出的竞争吸附行为可能是由于吸附剂(土壤)的不均一性造成^[10, 11]. 由于吸附剂的不均一性, 吸附质分子可以优先占有吸附剂表面上亲和性强的位置, 吸附亲和性强的吸附质分子将置换吸附亲和性弱的分子.

菲对萘的 Freundlich 吸附等温线的影响比萘对菲的吸附等温线的影响更大. 在菲的竞争作用下, 萘的吸附等温线远离它的单溶质情况下的吸附等温线, 而菲在萘竞争作用下的吸附等温线则与它单溶质的吸附等温线比较靠近或只发生平移. 从二者的物理化学性质来看, 菲比萘的摩尔体积大、溶解度小、灰水性强, 说明大分子、灰水性更强的菲比分子较小、灰水性较弱的萘具有更强的竞争吸附能力. 因此有机物的竞争吸附作用不仅与吸附剂的性质(如孔隙度、不均一性等)有关, 而且还与吸附质本身的溶解性和分子结构等物理化学性质有关.

本次实验数据都说明萘和菲之间在不同情况下

都存在竞争吸附现象, 竞争作用的结果表现为吸附量的下降(K_{oc} 下降)和线性程度的增加(n 增大), 这说明有一部分被吸附的分子在竞争溶质的作用下而被解吸出来, 或者有一部分表现为非线性的吸附分子转为线性吸附, 这就导致它们可以被其它环境因素所利用的活性的比例增大. 所以简单地用单溶质的吸附参数来预测多溶质的竞争吸附行为会引起误差结果. 竞争吸附现象的存在, 也说明灰水有机物在土壤和沉积物的吸附行为不是简单的线性吸附. 两相分配和表面吸附机制并不是它们占主导作用的吸附过程. 它们的吸附行为可能不符合 Langmuir 模型和线性模型假设. 因此不能采用简单分配和表面吸附来解释有机物的竞争吸附行为, 灰水有机物的竞争吸附机制需要进一步深入仔细研究.

在较低的非和萘的浓度情况下, 采用 IAST 理论模型计算能够预测它们的竞争吸附行为. 在高浓度的情况下, 萘的竞争吸附实验数据与该模型也比较接近, 而非的实验数据则与 IAST 理论模型计算所获得的结果相差甚远. 这是否是一个普遍存在能够推广应用的规律? 如果是, 那么出现这样的现象的控制的机理又是怎样的? 这些问题需要进一步研究才能回答.

4 结论

3 套实验研究方案的研究揭示出萘和菲在较宽的浓度范围内都存在不同程度竞争吸附作用, 而且菲比萘具有更强的竞争吸附能力. 竞争吸附作用的结果表现为竞争作用的结果表现为吸附量的下降和吸附等温线线性程度的增加, 同时竞争吸附作用与吸附剂的结构与性质密切, 同时也受到吸附质本身的性质影响. 在较低的溶质浓度下, 采用 IAST 理论模型计算能够预测萘和菲在土壤中的竞争吸附行为.

致谢: 本研究的实验工作是在美国麻州大学环境学院完成的, 肖宝华对实验的设计提出了许多宝贵的建议, 在此深表谢意.

参考文献:

- [1] Chiou C T, Schmedding D W, Manes M. Partitioning of organic compounds in octanol-water systems [J]. Environ. Sci. Technol., 1983, 17: 227~ 229.
- [2] Baoshan Xing, Joseph J Pignatello, Barbara Gigliotti. Competitive Sorption between Atrazine and other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 2432~ 2440.
- [3] Xia Guoshou, Ball W P. Adsorption Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 262~ 269.

- [4] 徐霞, 朱利中. 共生有机物对毒死蜱在沉积物上吸附的影响 [J]. 中国环境科学, 2003, **23**(4): 399~ 402.
- [5] Baoshan Xing, Joseph J Pignatello. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly (VinylChloride) and Soil Organic Matter [J]. Environ. Sci. Technol. , 1997, **31**: 792~ 799.
- [6] Xia Guoshou, Ball W P. Polanyi-Based Models for the Competitive Sorption of Low-Polarity Organic Contaminants on Natural Sorbent [J]. Environ. Sci. Technol. , 2000, **34**: 1246 ~ 1253.
- [7] Weber W J Jr, Huang W. 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**: 881 ~ 888.
- [8] Charles J Werth, Scott A Mcmillan, Humberto J Castila. Structural Evaluation of Slow Desorbing Sites in Model and Natural Solids Using Temperature Stepped Desorption Profiles. 1. Model Development [J]. Environ. Sci. Technol. , 2000, **34**: 2959~ 2965.
- [9] Jason C White, Joseph J Pignatello. Influence of Bisolute Competitive on the Desorption Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil [J]. Environ. Sci. Technol. , 1999, **33**: 4292~ 4298.
- [10] 陈迪云, 黄伟林. 不同土壤有机质组分对憎水有机物的吸附机理研究 [J]. 地球化学, 2003, **32**(4): 368~ 374.
- [11] 陈迪云, 黄伟林. 三氯苯、二甲苯在土壤有机质中的等温吸附 [J]. 中国环境科学, 2003, **23**(4): 317~ 375.