

## 菲在渤海湾入海河流与河口沉积物上的吸附-解吸行为

焦立新<sup>1,2</sup>, 孟伟<sup>1,2\*</sup>, 郑丙辉<sup>1,2</sup>, 赵兴茹<sup>2</sup>, 张雷<sup>2</sup>, 秦延文<sup>2</sup>

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2. 中国环境科学研究院国家环境保护河口与海岸带环境重点实验室, 北京 100012)

**摘要:**采用批量实验方法,研究了菲(Phe)在渤海湾入海河流与河口沉积物上的吸附-解吸过程,以及吸附参数与沉积物有机质性质之间的相关关系.结果表明,Phe在所有沉积物上的吸附和解吸等温线均能由线性分配模型和 Freundlich 模型很好地拟合.其中,线性分配系数  $K_d$  值变化在  $58 \sim 743 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,与 TOC、TN、DOC、Phe、C/N 和 DOC/TOC 之间呈现显著正相关关系. Freundlich 吸附能力参数  $K_F$  和  $K_{FOC}$  值分别在  $75 \sim 367 \mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$  和  $2\,253 \sim 34\,743 \mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$  之间,均与 DOC/TOC 呈现显著负相关关系,而与其它有机质参数之间相关性不显著.相比较而言,大多数沉积物的解吸等温线用 Freundlich 模型拟合的效果更好,并且具有明显的解吸滞后现象.有机质的含量和性质均是影响 Phe 在沉积物上吸附-解吸的重要因素.对于频繁受到人类活动影响的河流沉积物,溶解性有机质的影响就更为重要.

**关键词:**菲; 吸附; 解吸; 沉积物; 滞后系数

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2321-06

## Sorption and Desorption Behaviors of Phenanthrene on Sediments from the Rivers and Estuaries Flowing into Sea Around Bohai Bay

JIAO Li-xin<sup>1,2</sup>, MENG wei<sup>1,2</sup>, ZHENG Bing-hui<sup>1,2</sup>, ZHAO Xing-ru<sup>2</sup>, ZHANG Lei<sup>2</sup>, QIN Yan-wen<sup>2</sup>

(1. College of Water Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Estuary and Coastal Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Batch experiments were employed to investigate the sorption and desorption procedures of phenanthrene (Phe) on the river and estuarine sediments. The relationships between sorption parameters and organic matter properties were also discussed. The results indicated that the data on Phe sorption and desorption by different river and estuarine sediments could be fitted well by the linear partitioning and Freundlich model. The linear distribution coefficients ( $K_d$ ) varied from 58 to 743  $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The Freundlich parameters ( $K_F$  and  $K_{FOC}$ ) varied from 75  $\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$  to 367  $\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$  and from 2 253  $\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$  to 34 743  $\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$ , respectively. There were significantly positive correlations between  $K_d$  and TOC, TN, DOC, Phe, C/N, DOC/TOC. However, a negative correlation occurred between  $K_F$ ,  $K_{FOC}$  values and DOC/TOC ratios. The data on Phe desorption could be better fitted by the Freundlich model than that by linear partitioning model. Except for S1, S8 and S9 samples, the others exhibited obvious sorption and desorption hysteresis. Contents and properties of organic matter were significant as the major factors controlling Phe sorption and desorption to and from the sediments. Considering the frequent impacts of anthropogenic sources on the river and estuarine sediments, the effects of dissolved organic matter on Phe sorption and desorption were perceived to be more important.

**Key words:** phenanthrene; sorption; desorption; sediment; hysteresis indices

土壤/沉积物对疏水性有机污染物(hydrophobic organic contaminants, HOCs)的强烈吸附作用通常被认为会影响到 HOCs 的迁移、降解以及最终归宿<sup>[1~3]</sup>.早在 1968 年,研究者已经发现土壤有机质(soil organic matter, SOM)控制着有机化合物在土壤上的吸附行为<sup>[4]</sup>.并且随着科学的发展,逐步形成了不同的吸附理论和模型<sup>[5~8]</sup>.大多数研究认为土壤/沉积物中有机质的含量和性质均是影响 HOCs 吸附作用的重要因素<sup>[9~12]</sup>.溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)作为土壤/沉积物有机质的一部分,由于具有较高的有机质含量,其显著影响着环境中 HOCs 在土壤/沉积物中的吸附作用<sup>[1,3]</sup>.尽管环境中 DOM 含量很少,仅占有机质中

很小的一部分,但它们可影响到溶液中 HOCs 的浓度,制约其在水生系统中的迁移、降解以及生物毒性等化学和生物学行为<sup>[1,3,13~15]</sup>.很多研究表明,在高 HOCs 污染环境中 DOM 提高了 HOCs 的水溶性和迁移能力<sup>[16,17]</sup>.但也有研究认为,由于 DOM 的疏水性组分能够吸附到土壤/沉积物的有机物质上,从而降低了多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的可移动性<sup>[18,19]</sup>.Gao 等<sup>[20]</sup>报道,内源 DOM

收稿日期:2009-11-25;修订日期:2010-03-11

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407306);中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2007KYYW08)

作者简介:焦立新(1979~),男,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: jiaolixin1224@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: mengwei@craes.org.cn

抑制了土壤对 Phe 的吸附作用,而外源 DOM 对土壤吸附 Phe 的影响与其浓度密切相关,即在加入低浓度 DOM ( $28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  DOC) 时,土壤对 Phe 的吸附量增加,而在加入高浓度 DOM ( $> 52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  DOC) 时,则显著抑制 Phe 在土壤上的吸附作用. Magge 等<sup>[21]</sup>发现,在土壤等多孔介质中,  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DOM 可使土壤中 Phe 的吸附系数降低 1.8 倍.

渤海湾入海河流与河口是海岸带环境中受人类活动影响较频繁,也是较严重的生态系统之一. 由于生活污水和工业废水的排放以及地表径流均可能导致大量新鲜有机质进入水体. 因此,河流沉积物有机质中的 DOM 通常高于土壤或腐殖化程度较高的海洋沉积物. 而入海河流沉积物中高浓度的 DOM 能够随着水体流动发生迁移,进而影响到近海水环境. 因此研究入海河流与河口沉积物中 DOM 对 HOCs 吸附-解吸的影响具有重要的环境意义. 本研究选择渤海湾入海河流沉积物和多环芳烃 (Phe) 为调查对象,通过分析 Phe 在沉积物上的吸附和解吸过程以及沉积物有机质性质与吸附参数之间的相关关系,并且主要针对 DOC/TOC 比对 Phe 吸附的影响进行了探讨,以期为海岸带环境生态风险评估提供数据参数和理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和化学试剂

高效液相色谱仪 (Agilent Technologies, 1200)、GC/MS (GC-7890N/MS-5975, Agilent Technologies)、TOC 仪 (TOC-5000A, 岛津) 和加速溶剂萃取仪. Phe 购置于 Alfa Aesar 公司,纯度为 98%, 甲醇为色谱纯,  $\text{NaN}_3$  和氯化钾均为分析纯.

### 1.2 沉积物样品

2007 年 5 月利用抓斗采泥器在渤海湾入海河流 (大沽排污河、蓟运河、永定新河、北排河和子牙新河) 与河流入海口 (北塘口、大沽口、独流减河口和岐河口) 采集表层沉积物样品 9 个. 其采样站位和坐标点见表 1. 每个站点沉积物样品采集后充分混合,用铝盒封装、冷藏并及时带回实验室冷冻干燥后备用. 实验前将样品过 100 目细筛.

### 1.3 吸附-解吸实验

准确称取  $0.0500 \text{ g}$  和  $0.2000 \text{ g}$  的 Phe,溶于甲醇 (HPLC) 用  $100 \text{ mL}$  棕色容量瓶定溶,密封后在  $4^\circ\text{C}$  冰箱内暗室储存. 分别称取过 100 目筛的沉积物样品  $0.500 \text{ g}$  至于  $40 \text{ mL}$  玻璃离心瓶中,用微量进样器移入一定量的 Phe-甲醇溶液,然后加入  $25$

$\text{mL}$  的  $\text{KCl}$  ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{NaN}_3$  ( $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液,使溶液中 Phe 的初始浓度为  $0.1 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (溶液中甲醇含量控制在 1% 以内). 将所有离心瓶用具有聚四氟胶垫的瓶盖旋紧,一次性放入恒温振荡箱内,  $25^\circ\text{C}$ 、 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,避光振荡  $72 \text{ h}$  (预实验表明吸附-解吸在  $72 \text{ h}$  内已达到平衡),之后  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心  $30 \text{ min}$ . 解吸实验将前述过程达到平衡后的溶液离心后小心移去,然后加入等量的  $\text{KCl}$  ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{NaN}_3$  ( $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液,在恒温振荡箱内,  $25^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,避光振荡  $72 \text{ h}$ ,测定上清液中 Phe 浓度.

表 1 渤海湾入海河流与河口沉积物采样点位置

Table 1 Sediment sampling stations in the rivers and estuaries around Bohai Bay

| 采样站点  | 样品编号 | 地理坐标               |                     |
|-------|------|--------------------|---------------------|
|       |      | 北纬                 | 东经                  |
| 大沽排污河 | S1   | $38^\circ 57.677'$ | $117^\circ 40.706'$ |
| 蓟运河   | S2   | $39^\circ 7.018'$  | $117^\circ 43.602'$ |
| 北塘口   | S3   | $39^\circ 7.021'$  | $117^\circ 43.602'$ |
| 永定新河  | S4   | $39^\circ 11.09'$  | $117^\circ 32.124'$ |
| 北排河   | S5   | $38^\circ 37.044'$ | $117^\circ 32.839'$ |
| 子牙新河  | S6   | $38^\circ 39.310'$ | $117^\circ 32.240'$ |
| 大沽口   | S7   | $38^\circ 58.753'$ | $117^\circ 42.520'$ |
| 岐河口   | S8   | $38^\circ 36.695'$ | $117^\circ 33.253'$ |
| 独流减河口 | S9   | $38^\circ 46.182'$ | $117^\circ 33.895'$ |

### 1.4 分析方法

平衡溶液中 Phe 浓度参考 Gao 等<sup>[22]</sup>研究方法,在高效液相色谱仪上分析. 沉积物样品中总有机碳 (total organic carbon, TOC) 和总氮 (total nitrogen, TN) 含量分别采用重铬酸钾外加热法和凯氏定氮法测定<sup>[23]</sup>;沉积物中 DOM 用超纯水提取 (水:土为 10:1) 其详细过程为:称取冷冻干燥后的沉积物样品  $5.00 \text{ g}$  置于离心管中,准确移入  $50 \text{ mL}$  超纯水,在恒温摇床内 ( $25^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 振荡  $16 \text{ h}$ ,  $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心,上清液过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜,用 TOC 仪分析提取液中溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 含量;沉积物中 Phe 含量用加速溶剂萃取仪萃取,浓缩后在 GC/MS 上分析. 以上实验重复 3 次,所有数据均采用 SPSS16.0 和 SYSTAT10.0 软件进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物的性质

分析了渤海湾入海河流与河口 9 个沉积物样品中 TOC、TN、DOC 和 Phe 的含量 (表 2). 由表 2 可见,不同入海河流沉积物中 TOC、TN 和 DOC 含量分

别变化在 3.95 ~ 33.42、0.46 ~ 2.30 和 0.23 ~ 2.50  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  之间,多环芳烃 Phe 含量变化在 0.60 ~ 14.97  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间. 不同沉积物中 TN 和 DOC 含量与 TOC 含量趋势一致,并且均在大沽排污河(S1)样品中最高,而在独流减河口(S9)样品中最低. 其中,S1 样品中 TOC、TN 和 DOC 含量分别是其它各沉积物样品对应指标的 2.56 ~ 8.45、2.16 ~ 5.00 和 5.44 ~ 10.76 倍. 大沽排污河是一条专门的排污河道,主要接纳工农业废水和生活污水,经由大沽口

泵站直接入海,是大沽口和邻近海域的主要污染源<sup>[24]</sup>. 大沽排污河多环芳烃污染较为严重,沉积物中 Phe 含量(14.97  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )是其它沉积物样品的 4.68 ~ 24.95 倍. 另外, C/N 比和 DOC/TOC 比分别变化在 8.59 ~ 14.53 和 2.67% ~ 7.47% 之间,并且最高值也出现在 S1 样品中. 可见,S1 站点由于较多的受到人类活动的影响,沉积物中有机质含量和性质明显区别于其他站点沉积物,很可能会影响到 HOCs 的迁移转化.

表 2 渤海湾入海河流与河口沉积物的基本特征

Table 2 Characteristic of the sediments from the rivers and estuaries flowing into sea around Bohai Bay

| 样品 | TOC/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | TN/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | DOC/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | Phe/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | C/N   | DOC/TOC/% |
|----|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------|-----------|
| S1 | 33.42                                | 2.30                                | 2.50                                 | 14.97                                 | 14.53 | 7.47      |
| S2 | 13.04                                | 1.06                                | 0.46                                 | 3.20                                  | 12.30 | 3.52      |
| S3 | 10.75                                | 0.90                                | 0.29                                 | 1.85                                  | 11.95 | 2.68      |
| S4 | 8.61                                 | 0.81                                | 0.26                                 | 1.16                                  | 10.61 | 3.03      |
| S5 | 8.82                                 | 0.73                                | 0.27                                 | 1.16                                  | 12.08 | 3.02      |
| S6 | 6.35                                 | 0.58                                | 0.23                                 | 0.94                                  | 10.87 | 3.66      |
| S7 | 9.27                                 | 0.72                                | 0.29                                 | 1.55                                  | 12.93 | 3.17      |
| S8 | 6.62                                 | 0.65                                | 0.27                                 | 1.16                                  | 10.25 | 4.08      |
| S9 | 3.95                                 | 0.46                                | 0.23                                 | 0.60                                  | 8.59  | 5.87      |

## 2.2 吸附等温线

在土壤-水系统中,非离子有机污染物(nonionic organic contaminants, NOCs)的吸附作用被认为是 NOCs 分子在 SOM 中的分配作用<sup>[5]</sup>,通常可用线性分配模型来描述:

$$q_e = K_d c_e \quad (1)$$

式中, $q_e$  是系统达到平衡时溶质吸附在单位吸附剂上的吸附量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); $c_e$  是溶质在平衡溶液中的浓度( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). $K_d$  为分配系数,其大小主要受有机化合物的亲脂性或土壤中有机碳含量( $f_{oc}$ )控制. 由表 3 可见,线性方程能很好的拟合 Phe 在不同沉积物上的等温吸附过程,相关系数( $R^2$ )高于 0.988. 其中, $K_d$  值变化在 58 ~ 743  $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,以在 S1 中最高,S9 中最低. 很显然,不同沉积物  $K_d$  值与 TOC 含量趋势一致(表 2),这主要与 Phe 在沉积物有机质中的分配作用有关<sup>[5,12,15]</sup>. 另外,分配系数还可以表达为:

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (2)$$

式中, $K_{oc}$  为有机碳标准化分配系数( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), $f_{oc}$  为土壤/沉积物中有机碳含量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). 由表 3 可见, $K_{oc}$  变化在 10 144 ~ 22 230  $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,不同沉积物  $K_{oc}$  存在明显差别.

另外, Freundlich 模型被用于拟合 Phe 在沉积物上的等温吸附过程. 其方程表述如下:

$$q_e = K_F c_e^N \quad (3)$$

式中, $K_F$  是 Freundlich 吸附能力因子( $\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$ ); $N$  是 Freundlich 指数因子,指相对于线性等温线的偏离程度. 由图 1 和表 3 可见,所有沉积物样品对 Phe 的等温吸附过程均能用 Freundlich 模型很好地拟合,其  $R^2$  高于 0.979. 其中, Phe 在 S1 样品上吸附的  $N$  值显著大于 1,主要与 DOM 与 Phe 的结合作用有关. 当 Phe 浓度较低时, DOM 与 Phe 的结合作用很可能影响到 Phe 在固相上的吸附作用,从而降低了 Phe 在沉积物上的吸附量<sup>[18,21]</sup>. 尽管如此, DOM 与 Phe 的结合数量是有限的,随着 Phe 浓度的升高, Phe 在沉积物有机质中的分配作用逐渐占支配地位. 另外,尽管 S1 样品 TOC 含量最高,但其  $K_F$  值和  $K_{FOC}$  值( $K_{FOC} = K_F / f_{oc}$ ,  $\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$ )则相对较低. 因此, S1 样品中高浓度 DOM 很可能是导致沉积物对 Phe 吸附能力降低的主要原因. S9 和 S10 样品  $N$  值接近于 1,表明 Phe 在沉积物上的吸附主要是发生在无定形有机质中的分配作用,分配系数的大小与沉积物 TOC 含量密切相关<sup>[5]</sup>. 而在这种情况下,吸附的溶质分子不受吸附位点和场地的限制. 其余样品  $N$  值均小于 1,表明异质性有机质显著影响着 Phe 在沉积物上的吸附作用. 前人利用双区模型成功地解释了 HOCs 的非线性吸附行为<sup>[8]</sup>. 在这种观点下,研究者假设

表 3 非在渤海湾入海河流与河口沉积物上的吸附等温式参数

| 样品 | 线性分配模型                |       | Freundlich 模型                             |             |       | 有机碳标准化系数                 |                                               |
|----|-----------------------|-------|-------------------------------------------|-------------|-------|--------------------------|-----------------------------------------------|
|    | $K_D/L \cdot kg^{-1}$ | $R^2$ | $K_F/\mu g^{1-N} \cdot kg^{-1} \cdot L^N$ | $N$         | $R^2$ | $K_{OC}/L \cdot kg^{-1}$ | $K_{FOC}/\mu g^{1-N} \cdot kg^{-1} \cdot L^N$ |
| S1 | 743 (18)              | 0.997 | 75 (38)                                   | 1.43 (0.11) | 0.979 | 22 230                   | 2 253                                         |
| S2 | 154 (5)               | 0.995 | 327 (60)                                  | 0.88 (0.03) | 0.996 | 11 844                   | 25 061                                        |
| S3 | 127 (4)               | 0.994 | 367 (23)                                  | 0.83 (0.01) | 1.000 | 11 791                   | 34 164                                        |
| S4 | 87 (4)                | 0.988 | 299 (43)                                  | 0.82 (0.02) | 0.997 | 10 144                   | 34 743                                        |
| S5 | 93 (2)                | 0.998 | 153 (13)                                  | 0.92 (0.01) | 0.999 | 10 502                   | 17 341                                        |
| S6 | 95 (2)                | 0.997 | 156 (25)                                  | 0.93 (0.03) | 0.997 | 14 887                   | 24 512                                        |
| S7 | 127 (3)               | 0.998 | 173 (22)                                  | 0.95 (0.02) | 0.998 | 13 677                   | 18 703                                        |
| S8 | 96 (2)                | 0.997 | 99 (21)                                   | 1.00 (0.03) | 0.997 | 14 450                   | 14 993                                        |
| S9 | 58 (1)                | 0.997 | 42 (7)                                    | 1.05 (0.03) | 0.998 | 14 723                   | 10 524                                        |

SOM 由 2 种物理化学上不同的区域组成:“软碳”和“硬碳”区域. HOCs 在“软碳”或无定形有机质上的吸附呈现线性分配作用,而在“硬碳”或凝聚态有机质上的吸附则表现出明显的非线性特征.

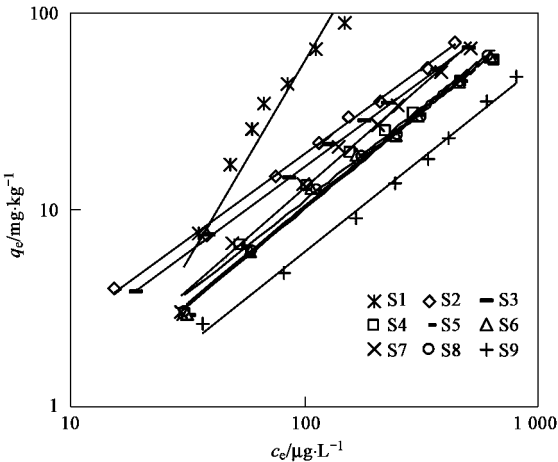


图 1 非在渤海湾入海河流与河口沉积物上的吸附等温线  
Fig. 1 Sorption isotherm of phenanthrene on sediments from the rivers and estuaries flowing into sea around Bohai Bay

2.3 解吸等温线

Phe 在不同入海河流沉积物上的吸附-解吸等温线均能用线性分配模型和 Freundlich 模型很好地拟合(表 4). 相比而言,大多数沉积物的吸附-解吸等温线用 Freundlich 模型拟合的效果更好. 本研究采用 Freundlich 模型参数和 Huang 等<sup>[25]</sup>提出的滞后系数(HI)对 Phe 在不同沉积物上的解吸滞后现象进行了阐述. 其中 HI 为:

$$HI = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} \Big|_{t, c_e} \quad (4)$$

式中,  $q_e^S$  和  $q_e^D$  分别为吸附和解吸过程中,一定温度( $t$ )和浓度( $c_e$ )下,吸附质在土壤/沉积物上的浓度. 表 4 列出了 25℃ 和  $c_e$  分别在 5、50 和 500  $\mu g \cdot L^{-1}$

条件下的 HI 值. 由表 4 可见, S1、S8 和 S9 样品( $c_e$  为 5、50 和 500  $\mu g \cdot L^{-1}$ )与 S6、S7 样品( $c_e = 500 \mu g \cdot L^{-1}$ )中,计算得到的 HI 均为负值,表明解吸过程中无滞后现象. 随着溶液中 Phe 浓度的增加,沉积物 S3、S4 和 S5 的滞后系数增加,而沉积物 S2、S6 和 S7 的滞后系数减小,主要与有机质的性质有关<sup>[11,26]</sup>. 前人研究认为,由于溶质分子在吸附剂表面发生分子重排或向内部扩散而被锁定,从而导致不可逆吸附,或者是填充到有机质“硬质”孔隙的部分溶质分子的慢解吸作用<sup>[26]</sup>. 而部分沉积物无解吸滞后现象可能与沉积物的“老化”程度有关. 通常土壤/沉积物中有机质“老化”时间越长,有机质的聚合程度越高, Phe 的吸附-解吸滞后现象越明显<sup>[11]</sup>, 相反,如果土壤/沉积物处于有机质腐殖化的早期或者包含了相当一部分无定形有机质,则 Phe 的吸附-解吸滞后现象越弱. 本研究中 S1、S8 和 S9 解吸无滞后现象可能与高 DOC/TOC 比有关,其机制有待进一步研究.

2.4 吸附参数与沉积物性质之间的相关关系

由表 5 可见,沉积物中 TOC、TN、DOC、Phe 和 C/N 比之间互成显著正相关关系.  $K_D$  和  $K_{OC}$  均与 TOC、TN、DOC 和 DOC/TOC 之间呈现显著正相关关系.  $K_D$  和  $K_F$  均与 Phe 之间呈现显著正相关关系. C/N 比与  $K_D$  之间呈现显著正相关关系. 可见,入海河流沉积物中 Phe 含量及其分配系数均与有机质密切相关,而且线性分配系数受人类活动影响较大. 沉积物中人类源有机质越多, C/N 比越高, Phe 在沉积物中的分配作用越明显. 通常情况下,  $K_F$  与 TOC 之间具有较好的正相关关系<sup>[10,11]</sup>. 由表 5 可见,  $K_F$  和  $K_{FOC}$  与 TOC 之间均无明显相关关系. 然而,当去掉 S1 样品时,  $K_F$  与 TOC 之间呈现显著正相关关系(图 2). 可见,沉积物对 Phe 的吸附能力不仅与有机

表 4 Phe 在渤海湾入海河流与河口沉积物上的吸附-解吸等温式参数与滞后系数  
Table 4 Sorption-desorption isotherm parameters and Hysteresis indices of phenanthrene on  
sediments from the rivers and estuaries flowing into sea around Bohai Bay

| 样品 | 线性分配模型                              |       | Freundlich 模型                                                 |             |       | 滞后系数/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ |       |       |
|----|-------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------|-------------|-------|-----------------------------------------|-------|-------|
|    | $K_D/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ | $R^2$ | $K_F/\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$ | $N$         | $R^2$ | 5                                       | 50    | 500   |
| S1 | 697 (45)                            | 0.975 | 35 (32)                                                       | 1.55 (0.19) | 0.940 | -0.57                                   | -0.28 | -0.01 |
| S2 | 174 (7)                             | 0.989 | 528 (50)                                                      | 0.81 (0.02) | 0.998 | 0.44                                    | 0.23  | 0.04  |
| S3 | 170 (7)                             | 0.991 | 353 (55)                                                      | 0.87 (0.03) | 0.996 | 0.02                                    | 0.12  | 0.23  |
| S4 | 117 (4)                             | 0.992 | 334 (38)                                                      | 0.82 (0.02) | 0.998 | 0.13                                    | 0.16  | 0.18  |
| S5 | 123 (3)                             | 0.996 | 184 (26)                                                      | 0.93 (0.03) | 0.997 | 0.21                                    | 0.23  | 0.25  |
| S6 | 92 (3)                              | 0.993 | 291 (29)                                                      | 0.81 (0.02) | 0.998 | 0.56                                    | 0.21  | -0.07 |
| S7 | 117 (6)                             | 0.986 | 248 (62)                                                      | 0.88 (0.05) | 0.991 | 0.26                                    | 0.06  | -0.11 |
| S8 | 84 (2)                              | 0.996 | 64 (14)                                                       | 1.04 (0.04) | 0.996 | -0.31                                   | -0.23 | -0.14 |
| S9 | 24 (1)                              | 0.997 | 40 (5)                                                        | 0.92 (0.02) | 0.999 | -0.22                                   | -0.42 | -0.57 |

1) 括号内数值为标准偏差

表 5 沉积物有机质性质与吸附参数之间的相关关系  
Table 5 Correlations between sorption parameters and organic matter properties of sediments from  
the rivers and estuaries flowing into sea around Bohai Bay

|           | TOC      | TN       | DOC      | Phe      | C/N     | DOC/TOC   | $K_D$    | $K_{OC}$ | $K_F$    |
|-----------|----------|----------|----------|----------|---------|-----------|----------|----------|----------|
| TN        | 0.997 ** |          |          |          |         |           |          |          |          |
| DOC       | 0.973 ** | 0.968 ** |          |          |         |           |          |          |          |
| Phe       | 0.986 ** | 0.982 ** | 0.997 ** |          |         |           |          |          |          |
| C/N       | 0.806 ** | 0.780 *  | 0.682 *  | 0.718 *  |         |           |          |          |          |
| DOC/TOC   | 0.640    | 0.637    | 0.789 *  | 0.755 *  | 0.152   |           |          |          |          |
| $K_D$     | 0.981 ** | 0.975 ** | 0.997 ** | 0.998 ** | 0.725 * | 0.752 *   |          |          |          |
| $K_{OC}$  | 0.737 *  | 0.719 *  | 0.852 ** | -0.25    | 0.402   | 0.890 **  | 0.846 ** |          |          |
| $K_F$     | -0.11    | -0.079   | -0.315   | 0.830 ** | 0.165   | -0.693 *  | -0.277   | -0.621   |          |
| $K_{FOC}$ | -0.473   | -0.443   | -0.619   | -0.58    | -0.2    | -0.838 ** | -0.589   | -0.778 * | 0.879 ** |

1) \* 表示  $p < 0.05$ ; \*\* 表示  $p < 0.01$

质含量有关,还受到有机质组成和性质的影响.前人研究表明,DOM 可提高 HOCs 的可移动性,从而降

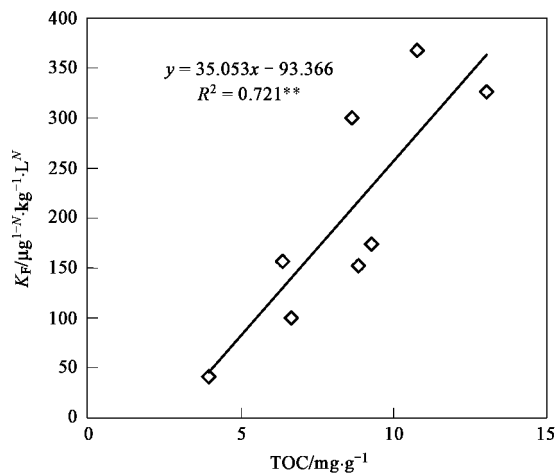


图 2 吸附等温线参数  $K_F$  与 TOC 含量之间的  
相关关系 (去掉 S1)

Fig. 2 Correlations between sorption parameters ( $K_F$ )  
and TOC contents (Except for S1)

低了其在固相上的吸附量<sup>[18,21]</sup>.因此,S1 样品中高浓度的 DOM 很可能是导致  $K_F$  与 TOC 之间相关性不显著的主要原因.另外, $K_F$  和  $K_{FOC}$  均与 DOC/TOC 之间呈现显著负相关关系,而与 DOC 含量相关性较差.因此,DOC/TOC 能更好的评价 DOM 对 HOCs 可移动性的影响.

### 3 结论

(1)Phe 在不同入海河流与河口沉积物上的吸附和解吸等温线均能由线性分配模型和 Freundlich 模型很好的拟合.其中,吸附等温式参数  $K_D$  和  $K_{OC}$  值分别变化在  $58 \sim 743 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $10 \sim 2230 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,均以 S1 样品中最大.  $K_F$  和  $K_{FOC}$  值分别变化在  $75 \sim 367 \mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$  和  $2 \sim 253 \sim 34743 \mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^N$  之间,分别以 S3 和 S4 样品中最大.

(2)大多数沉积物样品具有明显的吸附-解吸滞后现象(S1,S8 和 S9 除外),随着平衡溶液中 Phe

浓度的增加,样品 S3、S4 和 S5 的 HI 值呈现增加趋势,而 S2、S6 和 S7 的 HI 值则呈现降低趋势。

(3)  $K_D$  和  $K_{OC}$  均与 TOC、TN、DOC 和 DOC/TOC 呈现显著正相关关系;  $K_D$  和  $K_F$  均与 Phe 之间呈现显著正相关关系。  $K_F$  和  $K_{FOC}$  均与 DOC/TOC 之间呈现显著负相关关系。随着 DOC/TOC 比提高, Phe 的水溶性和可移动性增强,会导致更大的生态风险。

#### 参考文献:

- [1] Weissenfels W D, Klewer H J, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity [J]. Appl Microb Biot, 1992, **36**(5):689-696.
- [2] Weber W J, LeBoeuf E J, Young T M, *et al.* Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences [J]. Water Res, 2001, **35**(4):853-868.
- [3] Moon J W, Goltz M N, Ahn K H, *et al.* Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater [J]. J Contam Hydrol, 2003, **60**(3-4):307-326.
- [4] Lambert S M. Omega, a useful index of soil sorption equilibria [J]. J Agric Food Chem, 1968, **16**:340.
- [5] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds [J]. Science, 1979, **206**:831-832.
- [6] Weber W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. Environ Sci Technol, 1992, **26**(10):1955-1962.
- [7] Huang W L, Young T M, Schlautman M A, *et al.* 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.
- [8] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(3):1-11.
- [9] Zhou Y M, Liu R X, Tang H X. Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various  $CaCl_2$  solutions [J]. J Colloid Interf Sci, 2004, **270**(1):37-46.
- [10] 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.
- [11] 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究 [J]. 土壤学报, 2004, **41**(3):329-335.
- [12] Weber W J, Huang W L, Yu H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity [J]. J Contam Hydrol, 1998, **31**(1-2):149-165.
- [13] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸菲的影响 [J]. 环境科学, 2007, **28**(2):267-271.
- [14] Schlautman M A, Morgan J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials [J]. Environ Sci Technol, 1993, **27**:961-969.
- [15] Taylor E, Cook B B, Tarr M A. Dissolved organic matter inhibition of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Ultrason Sonochem, 1999, **6**(4):175-183.
- [16] McCarthy J F, Jimenez B D. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic materials: binding and dissociation [J]. Environ Sci Technol, 1985, **19**(11):1072-1076.
- [17] Kögel-Knabner I, Totsche K U, Raber B. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil in the presence of dissolved organic matter: effect of solution composition and aging [J]. J Environ Qual, 2000, **29**:906-916.
- [18] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration [J]. Environ Sci Technol, 1989, **23**(7):832-838.
- [19] McGinley P M, Katz L E, Weber W J. Competitive sorption and displacement of hydrophobic organic contaminants in saturated subsurface soil systems [J]. Water Resour Res, 1996, **32**(12):3571-3577.
- [20] Gao Y Z, Xiong W, Ling W T, *et al.* Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils [J]. J Hazard Mater, 2007, **140**(1-2):138-144.
- [21] Magee B R, Lion L W, Lemley A T. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media [J]. Environ Sci Technol, 1991, **25**(2):323-331.
- [22] Gao Y Z, Xiong W, Ling W T, *et al.* Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals [J]. Chemosphere, 2006, **65**:1355-1361.
- [23] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 106-150.
- [24] 秦延文, 孟伟, 郑丙辉, 等. 渤海湾天津段潮间带沉积物柱状样重金属污染特征 [J]. 环境科学, 2006, **27**(2):268-273.
- [25] Huang W L, Weber W J. A distributed reactivity Model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(9):2562-2569.
- [26] Huang W L, Yu H, Weber W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols [J]. J Contam Hydrol, 1998, **31**(1-2):129-148.