

BDE-28 在天然土壤上的吸附行为研究

刘文新¹, 凌晰¹, 陈江麟², 李卫波¹, 窦晗¹, 陶澍¹

(1. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 国家海洋局北海标准计量中心, 青岛 266033)

摘要:研究了 BDE-28 在 3 种不同有机质含量的天然土壤上的吸附行为, 包括吸附过程动力学和热力学等温线。结果表明, 双室一级动力学模式较单室一级动力学模式更适于描述 BDE-28 在天然土壤上的吸附过程动力学特征, 尤其是在吸附初始阶段 (0 ~ 25 h)。快吸附自吸附初始到表观吸附平衡的整体吸附过程中占据优势地位, 而慢吸附的贡献率则逐渐增加并在 49 ~ 55 h 后达到相对稳定。快吸附达到其吸附容量的时间远快于慢吸附。在吸附开始阶段的 2.5 ~ 4.5 h, BDE-28 吸附总量的增加主要决定于快吸附; 但在后续的吸附阶段, 慢吸附的影响逐渐成为主导。在所研究的平衡浓度范围内, DA 模式和 Freundlich 模式对 BDE-28 吸附等温线均可提供较好的且相似的拟合结果。就 Freundlich 模式而言, 具有较低 (0.72%) 和较高 (7.90%) TOC 分数的样品的非线性指数 n 都接近 1.0 (分别为 1.03 ± 0.05 和 1.00 ± 0.05), 表明 2 种土样在所研究的 BDE-28 平衡浓度范围内呈现线性吸附特征; 而另一 TOC 含量居中 (4.42%) 的土样则表现出明显的非线性行为, 模型非线性指数 $n < 1.0$ (0.89 ± 0.04)。

关键词: BDE-28; 土壤; 吸附; 动力学; 等温线

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0749-09

Sorption Behaviors of BDE-28 on Natural Soils

LIU Wen-xin¹, LING Xi¹, CHEN Jiang-lin², LI Wei-bo¹, DOU Han¹, TAO Shu¹

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. North China Sea Standard and Metrology Center of State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China)

Abstract: The sorption kinetics and isotherms of BDE-28 on three natural soils with different soil organic matter fractions (f_{oc}) were investigated. The results indicated that a two (fast and slow)-compartment first-order model was more appropriate for describing the sorption kinetic data, compared to a one-compartment first-order model, especially in the initial sorption stage within 25 h. The fast sorption was predominant during the whole sorption process from beginning to the apparent sorption equilibrium; while the contribution of the slow sorption to the total sorption amount gradually increased and then achieved a plateau at 49 h or 55 h. The approaching time to the individual sorption capacity for the fast sorption was much shorter than that for the slow sorption. The contribution of the fast sorption to the increase in the total sorption amount of BDE-28 was prevailing at the beginning of sorption process from 2.5 h to 4.5 h; whereas the fraction of the slow sorption became primary at the subsequent stage of sorption process. The fitting results by the Dubinin-Ashtakhov (DA) model were comparable with those by the Freundlich model in the range of apparent equilibrium concentration studied. As for the Freundlich model, the nonlinear exponent (n) values of BDE-28 for the two samples with lower f_{oc} (0.72%) or higher f_{oc} (7.90%) approached to 1.0 (1.03 ± 0.05 and 1.00 ± 0.05 , respectively), suggesting the linear sorption characteristics in the studied range of apparent equilibrium concentrations of BDE-28; while the nonlinear behavior of BDE-28 for the left sample with medium f_{oc} (4.42%) was indicated by its n value less than 1.0 (0.89 ± 0.04).

Key words: BDE-28; soil; sorption; kinetics; isotherms

多年来, 多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 一直是多种行业中大量使用的阻燃剂成分, 然而, 近期的研究表明, 某些多溴联苯醚组分会导致甲状腺素分泌紊乱、神经行为毒性、以及潜在的致癌性^[1,2]。PBDEs 广泛分布于各类环境介质中 (包括土壤、大气、沉积物、水体、生物体等), 并通过食物消费、工作与居住环境暴露于人体^[3,4]。同时, 经由食物链/网所产生的富集、放大作用已受到各方密切关注^[5]。作为高溴代 PBDEs 代谢中间产物之一的低溴代 BDE-28^[6,7], 因其普遍的检出率和

对生物体生殖及神经功能的负面作用而引起重视^[2]。在多介质环境体系中, 土壤是挥发或半挥发持久性有机污染物重要的存储汇和再释放源^[8]。其中, 土壤颗粒 (主要是所含的土壤有机质 SOM) 的吸附作用是调控憎水性有机污染物 (如多环芳烃、有

收稿日期: 2010-03-22; 修订日期: 2010-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40773054); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA06Z408)

作者简介: 刘文新 (1967 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生物地球化学, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

机氯农药、多溴联苯醚等) 迁移、归趋以及生物可给性/生物可用性的关键过程^[9,10]. 有关吸附过程的研究不仅有助于提高传输和转化模型的准确度, 而且是污染土壤控制与修复的基础之一.

目前, 绝大多数的研究工作都集中于 PBDEs 的时空分布、长距离传输、生物毒性和降解性等^[11]. Mueller 等^[12] 近期曾报道过非生物吸附会限制土壤中五溴代组分对人体的暴露; 但土壤植物也会通过吸收、传输等过程促进 PBDEs 的暴露风险^[13]. 迄今为止, 鲜见有关典型多溴联苯醚在土壤中吸附行为(如过程动力学和热力学平衡等温线) 的报道. 为此, 本实验拟选择 BDE-28 作为示例, 研究其在不同有机质含量的天然土壤上的吸附行为特征, 包括过程动力学模式和热力学平衡等温线. 研究结果将不仅为深入开展有关 PBDEs 在土壤中的迁移、归趋提供基础数据, 也为 PBDEs 污染土壤的控制与治理提供背景信息.

1 材料与方法

1.1 试剂

BDE-28 的标准固体样品(纯度 >99.9%) 和标准溶液购于 AccuStandard 公司(USA). ¹³C 标记的

BDE-28 作为内标购于 Cambridge 同位素实验室(USA). 所有化学试剂均为分析纯或更高级别, 有机溶剂在使用前进行重蒸馏. BDE-28 的标准储备液利用甲醇制备并利用背景溶液(含 0.01 mol/L CaCl₂ 用于维持体系离子强度和土壤颗粒稳定性, 加 200 mg/L NaN₃ 用于抑制微生物活性) 完成逐级稀释, 过程需保证甲醇所占体积分数低于 0.1% 以避免可能出现的共溶剂效应^[14].

1.2 土壤样品采集与预处理

土样采自北京远郊的背景区域中的天然荒地, 无明显人为扰动, 属褐土类(淋溶褐土或碳酸盐褐土), 各类污染物的背景含量均低于仪器检测限, 可忽略不计. 所有样品经室温风干后, 去除石块、植物残体等杂质, 筛分通过 2 mm 孔径的金属筛, 并避光保存. 根据常规方法测定土样基本的理化性质: 总有机碳含量分数(*f*_{OC}) 利用总有机碳分析仪检测(TOC 5000, Shimadzu); 参照文献[15] 的方法测定土壤有机质组分(富里酸、胡敏酸和胡敏素) 比例; 将 5 g 土样放入 25 mL 去 CO₂ 蒸馏水中, 用 pH 计测定土样 pH 值; 采用激光粒度仪测定颗粒组成比例(A22, Fritsch). 具体检测结果如表 1 所示.

表 1 土壤样品的基本理化性质
Table 1 Physicochemical property of the soil samples studied

土样	pH	TOC/%	富里酸 /%	胡敏酸 /%	胡敏素 /%	黏土 (< 0.002 mm)/%	粉砂 (0.002 ~ 0.02 mm)/%	细砂 (0.02 ~ 0.2 mm)/%	粗砂 (> 0.2 mm)/%
1	7.8	0.72	0.19	0.13	0.40	2.6	30.0	67.4	0.0
2	7.5	4.42	0.60	0.10	3.72	2.2	47.4	43.9	6.5
3	7.1	7.90	1.99	1.37	4.54	2.6	34.6	57.0	5.8

1.3 批量吸附实验

1.3.1 吸附过程动力学

为保证检测数据的可靠性和准确性, 表观吸附平衡前后水相 BDE-28 浓度的变化应保持在初始加入浓度的 10% ~ 90%^[16]. 根据不同土样的有机质含量, 通过预实验确定土样各自的水土比分别为 555:1 (1 号土样)、2 000:1 (2 号土样) 和 2 000:1 (3 号土样).

选择 TOC 含量较低和较高的 1 号与 3 号土样进行过程动力学研究. 将 BDE-28 固体标准样品在甲醇中制成标准储备液, 再利用背景溶液(0.01 mol/L CaCl₂ 和 200 mg/L NaN₃) 逐级稀释至初始浓度为 60 μg/L BDE-28 溶液, 过程动力学研究共设 11 个吸附时间点, 每个时间点包括 2 个平行样. 在此基础上, 称取 0.100 0 g (1 号)、0.010 0 g (3 号) 土样分别加入到 11 × 2 × 2 个(11 个采样时间点, 2

个平行样, 2 种土样) 10 mL 玻璃离心管中, 再向每个离心管中加入 10 mL 初始浓度溶液. 将离心管在室温(约 20℃) 条件下密封避光(外包铝箔) 保存, 并在垂直平面混合器(TDL80-2B, Anke) 上以 30 r·min⁻¹ 的速率进行混合. 根据预实验结果, 1 号土样所设采样时段为 0 ~ 288.5 h, 3 号土样所设采样时段为 0 ~ 389 h. 在设定的采样时间点, 取出 1 号和 3 号各 2 支离心管, 称重记做 *M*₁, 以 2 000 r·min⁻¹ 的速率离心 30 min, 分离固液两相. 小心倒出部分上清液至 25 mL 比色管中, 称重记做 *M*₂, 用作液相 PBDEs 的浓度测定. 利用 *M*₁ 和 *M*₂ 的质量差以及 PBDEs 溶液密度计算得到所取上清液的体积.

1.3.2 吸附等温线

根据前述动力学预备性实验结果, 选择 144 h (6 d) 为达到吸附表观平衡的时间. 就此, 采用批量

实验方法^[17] 确定不同土样吸附 BDE-28 的平衡等温线。每种土样的吸附曲线上至少有 12 个 BDE-28 浓度水平,每个浓度水平设有 2 个平行。分别在 $12 \times 2 \times 3$ 个(12 个吸附浓度水平,2 个平行,3 种土样)玻璃离心管中称取一定量的土样(根据前文所述,不同有机质含量土样采用不同的水土比)加入配制的 BDE-28 溶液($0 \sim 70 \mu\text{g/L}$)。将离心管在室温(约 20°C)条件下密封后避光保存,在垂直平面混合器上以 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率混合 6 d,称重记做 M_1 。此后,用 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率离心 30 min,以分离固、液两相。小心倒出部分上清液至 25 mL 比色管中,然后称重记做 M_2 ,用作液相 BDE-28 浓度测定。利用 M_1 和 M_2 的质量差以及 BDE-28 背景溶液密度确定所取上清液的体积。

1.4 分析检测

1.4.1 水相样品

首先利用液液萃取方法^[18] 提取水相中的 BDE-28。在每个 25 mL 比色管中加入 2 mL 正己烷与先前倒入的上清液混合。比色管加盖密封后以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 混合振荡 2 min,然后静置 10 min。重复振荡 2 min,再静置 10 min。最后,小心移取少量正己烷相加入到样品池中用于 GC-MS 检测。

1.4.2 固相样品

土壤颗粒吸附的 BDE-28 采用索氏提取方法加以提取。一定量的土样与 10 g 无水 Na_2SO_4 和 2 g 经 10% HCl 清洗的 Cu 片相混合以去除可能的硫干扰。然后转移至套管中进行索氏提取,混合提取剂包括 200 mL 丙酮和正己烷(1:1,体积比),在 75°C 水浴条件下提取 48 h。提取液旋蒸浓缩至 1 mL 左右,然后再利用硅胶/氧化铝混合色谱分离柱进一步净化^[19]。色谱净化柱首先利用 30 mL 正己烷淋洗,然后利用 60 mL 正己烷和二氯甲烷混合液(1:1,体积比)淋洗出 BDE-28。淋出液旋蒸浓缩至 1 mL 左右。在进行 GC-MS 测定之前,再用氮吹浓缩至 100 μL 。在开始样品提取前,加入 25 μL 的 ^{13}C -BDE-28 (2 mg/L) 正己烷溶液作为内标。

硅胶/氧化铝色谱分离柱填充方式^[19]:从底部至顶部,依次填充中性氧化铝(100~200 目,6 cm 高),中性硅胶(2 cm 高),25% 碱性硅胶(5 cm 高),中性硅胶(2 cm 高),50% 酸性硅胶(8 cm 高)和无水 Na_2SO_4 (1 cm 高)。填充前,硅胶和氧化铝在 450°C 马弗炉中焙烧 4 h,冷却至室温后保存在干燥器中。然后,硅胶和氧化铝分别在 180°C 和 250°C 活化 12 h,并冷却至室温。然后,按 3% 比例加入蒸馏

水充分混合并静置 2 h。无水 Na_2SO_4 在 450°C 下烘干 4 h,冷却至室温后保存于干燥器中。50% 酸化硅胶制备过程如下:称取一定量的去活硅胶,逐步加入等量的浓 H_2SO_4 并搅动混匀。经过夜平衡后,50% 的酸化硅胶保存于正己烷中。25% 碱性硅胶制备过程如下:14 g 分析纯 NaOH (1 mol/L) 搅动加入到 42 g 去活硅胶中,静置过夜,然后保存于正己烷中。

1.4.3 仪器分析

样品中 BDE-28 的检测采用气相色谱-质谱联用技术(GC, HP6890N, Agilent, MSD, HP5973, Agilent),配备自动进样器(HP 7683, Agilent)。

根据文献[20] 介绍方法略加改进来完成 BDE-28 的定性与定量。采用不分流进样方式,进样 2 min 后,激活吹起阀。采用 HP-5 MS 色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),变温控制程序为:初始温度设为 80°C ,保持 1 min,然后按 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 180°C 并保持 1 min,继续以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 240°C ,并最终保持 5 min。载气为 He,恒定流速为 $1.5 \text{ mL}/\text{min}$ 。GC 进样口温度保持在 290°C 。MS 采用 EI 模式,离子源温度为 230°C ,电子能量为 70 eV。定性采用选择离子模式。BDE-28 的方法检出下限(以 3 倍噪声计算)为 $6.8 \mu\text{g/L}$ 。

1.5 质控与质保

每个动力学采样时间间隔包括 2 个平行样。每条吸附等温线通常包括 11 个浓度水平,每个水平包括 2 个平行样。平行样的测定结果偏差控制在 5% 以内。测定吸附过程空白以扣除背景干扰,每检测 10 个样品加测 1 个控制标准。每组吸附动力学或热力学过程曲线(12~24 个样品)包括一个程序空白,即只加入吸附剂(土样)而不添加吸附质(BDE-28),从加入吸附剂开始与其它样品一同完成样品前处理和分析全流程。

1.5.1 液液萃取回收率

本研究利用正己烷完成液-液萃取过程,在 10 mL 含不同浓度($5 \sim 70 \mu\text{g/L}$) BDE-28 的背景溶液中加入 2 mL 正己烷萃取,并完成 GC-MS 检测,方法回收率在 94%~115%。

1.5.2 预处理回收率

土样中 BDE-28 的定性与定量方法参照文献[19,20]。方法回收率采取标准添加法,即:将 BDE-28 标准加入背景土样,将 30 μL 浓度为 1 mg/L 的 BDE-28 甲醇溶液加入背景土样中,经过前述的提取、净化和浓缩等一系列前处理过程,最终利用 GC-MS 测定,方法的计算回收率为 $87\% \pm 5\%$ 。

1.6 数据处理

1.6.1 吸附过程动力学模拟

天然土壤吸附的单室一级动力学公式如下:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - e^{-kt} \quad (1)$$

式中, q_t 为反应时间 t 时固相 BDE-28 浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), q_e 代表在表观吸附平衡时固相 BDE-28 的浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), t 和 k 分别代表吸附时间 (h) 和反应速率 (h^{-1}).

根据当前流行的土壤有机质多域吸附机制模式^[21,22], 不同的吸附域会表现出不同的吸附行为, 为此, 多室吸附动力学模型经常用于描述天然土壤中憎水有机污染物的吸附动力学, 如包含快、慢吸附单元/室(分别对应快、慢吸附过程)的双室一级动力学模型^[16,23].

$$\frac{q_t}{q_e} = f_1(1 - e^{-k_1t}) + f_2(1 - e^{-k_2t}) \quad (2)$$

式中, q_t 为反应时间 t 时固相 BDE-28 浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), q_e 代表在表观吸附平衡时固相 BDE-28 的浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), t 为吸附时间, k_1 和 k_2 分别代表快、慢吸附单元/室的速率常数, f_1 和 f_2 则分别代表快、慢吸附单元/室的贡献分数, 并满足下述关系式: $f_1 + f_2 = 1$.

1.6.2 吸附热力学等温线模拟

天然土壤吸附 BDE-28 过程可表述如下:

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \text{ 和 } K_{OC} = \frac{K_D}{f_{OC}} = \frac{q_{OC}}{c_e} \quad (3)$$

式中, K_D (L/kg) 和 q_e ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 分别代表吸附系数和表观平衡吸附浓度, c_e 代表表观吸附平衡时水相中 BDE-28 浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$). K_{OC} (L/kg) 和 q_{OC} ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 分别代表经有机碳分数(f_{OC})校正的 K_D 和 q_e .

很多研究^[16,23]业已指出, 非线性吸附和竞争吸附普遍存在于憎水有机物中, 并可用双域模型加以解释. 由于双域模式中存在较多的参数, 因此, 与双域模式数值上相关的经验型 Freundlich 模式在实际研究中被广泛采用来近似拟合实验数据^[24,25]. 其主要表达式如下:

$$q_e = K_F \times (c_e)^n \quad (4)$$

式中, q_e 是表观平衡时固相浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), c_e 代表表观平衡时的水相浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$). K_F 表示模型中的吸附容量系数[即亲和系数, ($\mu\text{g}/\text{kg}$)/($\mu\text{g}/\text{L}$) ^{n}], n 则表示非线性指数.

近年来有研究指出^[25], 在某些情况下采用 Freundlich 模型对于土壤等多孔疏松介质中有机污染物吸附过程的拟

合效果不够理想, 为此, 建议采用更为通用的 Dubinin-Ashtakhov (DA) 模型(事实上, Freundlich 模型是 DA 模型的特殊形式, 即当 $b = 1$ 时).

$\lg q_e = \lg Q^0 - (\varepsilon/E)^b$ 和 $\varepsilon = RT \ln(c_s/c_e)$ (5)
式中, q_e 代表表观平衡时固相浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), Q^0 为饱和吸附容量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), ε 为有效吸附潜能 (kJ/mol), c_s 和 c_e 分别代表实验条件下 BDE-28 的水溶解度(约 $70 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[26])以及表观吸附平衡条件下水相 BDE-28 的浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$). R 为气体常数 [$8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$], T 代表绝对温度 (K), E 是相关的除法因子 (kJ/mol), b 是拟合参数.

鉴于许多吸附剂在不同水相浓度条件下可能表现出不同的吸附特性^[27], 研究人员就此提出利用经有机碳分数(f_{OC})标准化的、与模型拟合曲线上特定水相浓度(如 $c = 0.1 c_s$, c_s 为化合物的水相溶解度)对应的单点吸附系数 K_{OC} 来处理吸附等温线数据^[9,16,28,29], 例如推导浓度数据点所对应的曲线斜率并进一步通过 f_{OC} 加以校正. 这种方法有助于与大量已有的 K_{OC} 进行结果比对^[30].

为比较不同模型之间的拟合效果, 根据以往文献, 采用平均权重方差^[25] (mean-weighted-square-error, MWSE) 和校正可决系数 (r_{corr}^2) 进行不同模型拟合效果的比较.

$$\text{MWSE} = \frac{(q_{\text{measure}} - q_{\text{model}})^2}{F \times q_{\text{measure}}^2} \quad (6)$$

式中, q_{measure} 和 q_{model} 分别表示实测的 BDE-28 平衡吸附浓度和模型拟合的 BDE-28 估算浓度, F 是模型自由度 (Freundlich 模型 $F = N - 2$, DA 模型 $F = N - 3$, N 是实验数据点数). 由于不同拟合模型的拟合参数个数不同, 为便于准确比较拟合结果, 采用经校正的可决系数 (r_{corr}^2) 代替原始的可决系数 (r^2)^[31].

$$r_{\text{corr}}^2 = 1 - \frac{(N - 1) \times (1 - r^2)}{N - m - 1} \quad (7)$$

式中, N 和 m 分别代表实验数据点数和拟合参数个数.

2 结果与讨论

2.1 吸附过程动力学

土样 1 和 3 吸附 BDE-28 的动力学实测数据及其 2 种模型拟合结果如图 1、图 2 所示. 模型的拟合参数以及快、慢吸附的各自贡献分数列于表 2.

一般地, 双室一级动力学模式适于描述包含有快、慢吸附过程的双域吸附模型^[16,22]. 根据吸附速

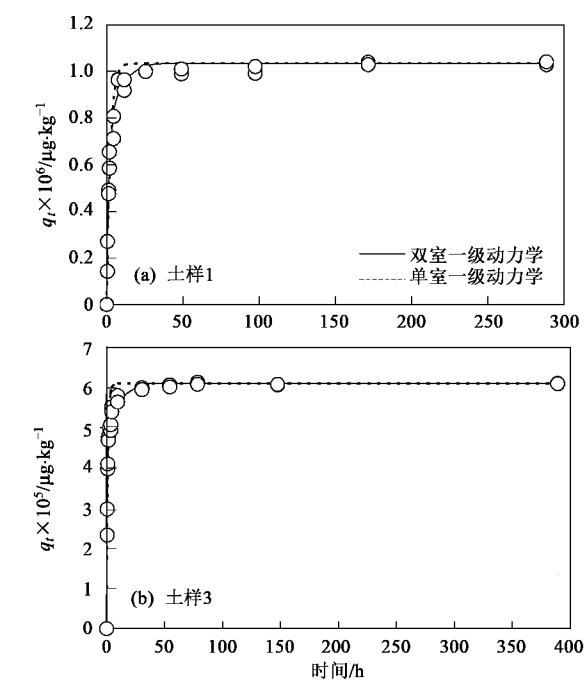


图1 土样1和土样3对BDE-28动态吸附量(q_t)结果及其模型拟合结果

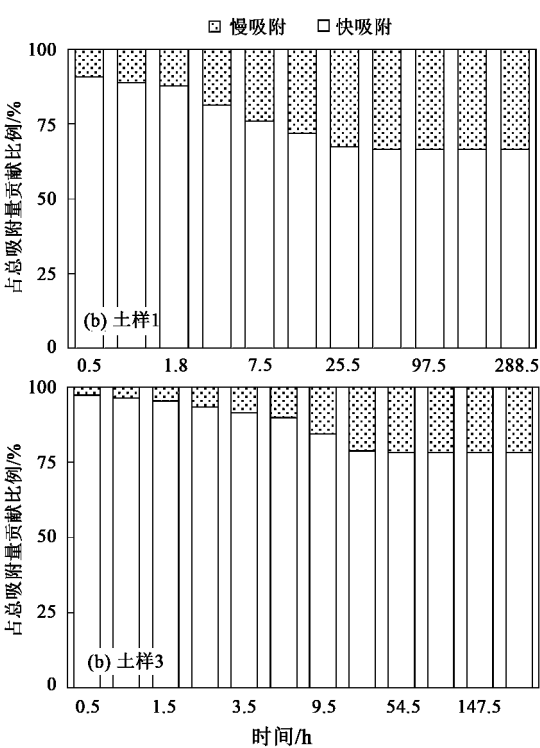


图2 快、慢吸附过程对土样1、3吸附总量的贡献百分比例
Fig. 2 Contributions of fast sorption compartment and slow sorption compartment to the total sorption amount with contact time using the No. 1 and No. 3 soil samples

表2 吸附动力学过程模型拟合结果¹⁾

土样 数据点数		单室一级		双室一级			
		k / h^{-1}	r^2 / r^2_{corr}	k_1 / h^{-1}	k_2 / h^{-1}	k_1 / k_2	f_1
1	24	0.42 ± 0.03	$0.971 / 0.970$	0.75 ± 0.20	0.13 ± 0.07	5.7	0.67 ± 0.17
3	26	0.94 ± 0.07	$0.948 / 0.946$	1.64 ± 0.13	0.12 ± 0.03	14.3	0.78 ± 0.03

1) k 代表不同吸附单元的吸附速率常数,下标1和2分别表示双室一级动力学模式中的快、慢吸附单元/室; f_1 表示快吸附单元/室吸附量占BDE-28吸附总量的分数

率常数(k)的差别,土壤吸附域可在数值上划分为快、慢吸附单元,前者(k_1)相对于后者(k_2)通常表现为具有较高的速率常数,与本结果相似(参见表2). 2种土样快吸附单元所占平均分数(f_1 为0.67和0.78)均远大于慢吸附单元所占分数($f_2 = 1 - f_1$,为0.33和0.22). BDE-28快、慢吸附过程的平均速率常数之比(k_1/k_2)分别为5.7(土样1)和14.3(土样3),远小于利用相同土样对多环芳烃组分菲(phenanthrene)的吸附动力学特征结果(土样1: $k_1/k_2 = 2.78/0.02 = 139$,土样3: $k_1/k_2 = 3.48/0.02 = 174$)^[16]. 根据图1和表2的结果(如 r^2_{corr}),双室一级动力学模型比单室一级动力学模型能够提供更为准确的拟合描述,尤其是在吸附过程

前期(0~25 h). 本拟合结果与以往的研究成果^[22]相一致:即双室一级动力学模式在6种经常使用的动力学拟合模型中被认为是较为合适的描述模型. 另外,快吸附量、慢吸附量对于BDE-28吸附总量的动态相对贡献如图2所示. 很明显,从吸附过程开始直至表观吸附平衡(144 h),快吸附过程始终占据优势地位,其中,在吸附过程的初始阶段(土样1: 0~4.5 h;土样3: 0~9.5 h),快吸附的相对贡献比例>80%. 此后,快吸附过程的贡献逐渐降低直至达到相对稳定的阶段(土样1:约25 h以后,土样3:约30.5 h以后). 另一方面,慢吸附过程的影响伴随吸附过程的延续而逐渐增加,并在表观平衡阶段达到稳定(相对贡献率,土样1:33%,土样3:

22%)。土样 1 (0 ~ 288.5 h)、土样 3 (0 ~ 389 h) 的快吸附量和慢吸附量相对各自平衡吸附容量比率的动态变化如图 3 所示。

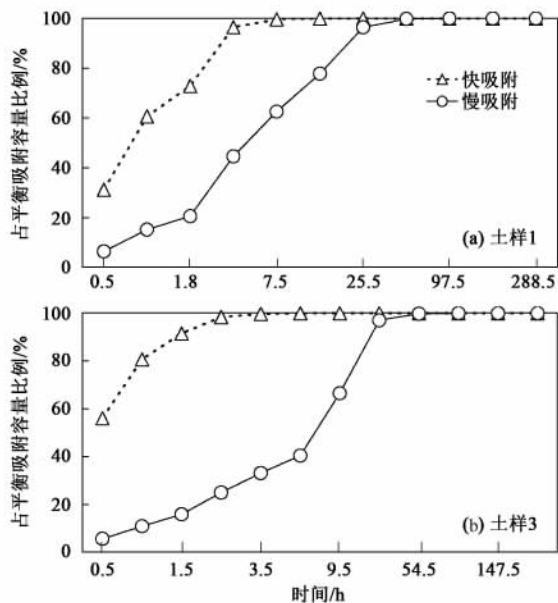


图 3 土样 1 和土样 3 快、慢吸附相对各自 BDE-28 平衡吸附容量的比例的动态变化

Fig. 3 Ratios of fast sorption compartment and slow sorption compartment to their respective equilibrium sorption amount with contact time using the No. 1 and No. 3 soil samples

就快吸附过程而言,土样 1、土样 3 分别在 4.5 h 和 2.5 h 达到各自快吸附容量的 97% 和 98%。而慢吸附过程,在初始的 1.8 h (土样 1) 和 4.5 h (土样 3),慢吸附相对其吸附容量比例的增长较为平缓,然后进入快速上升阶段,分别在 49 h (土样 1) 和 54.5 h (土样 3) 达到各自的慢吸附容量。由此,快吸附的动态变化主要集中于吸附过程的初始阶段;而慢吸附的动态变化则主要发生在后续阶段。从 BDE-28 总吸附量的动态变化角度出发,快吸附的优势影响主要集中在初始阶段,即 0 ~ 4.5 h (样品 1, >66%) 或 0 ~ 2.5 h (样品 3, >73%)。而在样品各自后续的吸附 BDE-28 的过程中,慢吸附对土样吸附总量动态变化的贡献则占据主导地位 (图 4)。值得关注的是,在土壤吸附过程的后期阶段,慢吸附的影响作用逐渐增强,这对于污染物在土壤多介质体系内迁移、转化和最终归趋都会产生重要影响,因而,无论是模型模拟研究还是污染实地的治理与修复都需给予慢吸附足够的重视。

当前,有关土壤有机质吸附憎水有机物的流行模式通常表述为多域模式^[21]或更为实用的双域模

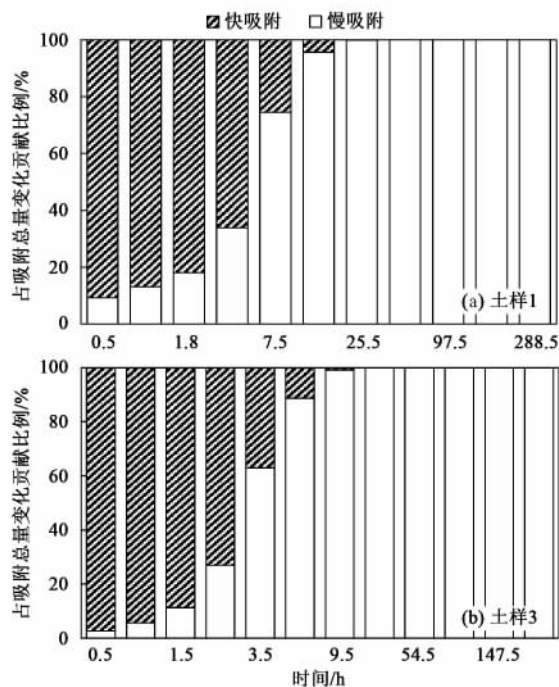


图 4 快、慢吸附对于 BDE-28 吸附总量动态变化的相对贡献比例

Fig. 4 Contributions of fast and slow sorption compartments to the increase in the total sorption amount of BDE-28 with contact time using the No. 1 and No. 3 soil samples

式^[23]。快吸附及其后续的慢吸附是双域模式的核心内容,土壤有机质 SOM 内部的吸附点位通常是非均匀的,在吸附初始 (较短) 时段内,占优势的快吸附主要发生在有机质外层结构疏松的组分上;而在后续 (较长) 的吸附时段,慢吸附过程主要发生在有机质外层结构较为致密的组分上^[14,18,23,32]。利用同样的土样 (1 号和 3 号),多环芳烃组分菲 (phenanthrene) 的土壤吸附动力学过程曲线表现出与 BDE-28 类似的行为特征,表明 BDE-28 与菲的吸附可能发生在相同的土壤有机质吸附域内^[16]。就目前条件而言,尚难以将实际土壤有机质组分同不同吸附单元直接联系起来,但 BDE-28 吸附过程动力学中出现的双阶段现象以及不同吸附单元所表现出的不同吸附特性为多域/双域吸附理论模式提供了补充性证据。

2.2 吸附热力学等温线

由于理想状态的吸附平衡在现实环境中通常难以真正实现,为此,有研究^[14]指出,在非平衡条件下吸附等温曲线仍然可以利用前述的 Freundlich 模型进行描述。而且,在表观吸附平衡之前,吸附等温线之间经常会表现出明显差异,而在达到表观平衡阶段后,吸附等温线之间的差别却会变得相当小^[16]。

因此,本研究 BDE-28 的吸附过程只截止到表观吸附平衡阶段. 不同土样吸附 BDE-28 的等温线、以及利用 Freundlich 模型和 DA 模型的拟合结果如图 5 所示. 相应的模型参数拟合结果汇总于表 3 和表 4.

在较低的 BDE-28 水相浓度条件下, Freundlich 模型拟合结果比较令人满意;而在较高水相浓度条件下,模型拟合结果与实测数据出现不同程度的偏差(见图 5). 根据表 3,土样 2 表现出单点 $\lg K_{OC}$ 依水相 BDE-28 浓度 c 变化(降低)的趋势;而土样 1 和 3 则没有出现这种趋势. 土样 1 和 3 的非线性指数 n 接近 1.0,表明在所研究的浓度范围内,BDE-28 在这 2 种土样上表现出较强的线性行为特征;不过,从等温线延伸趋势看,在较高的平衡浓度 c_e 条件

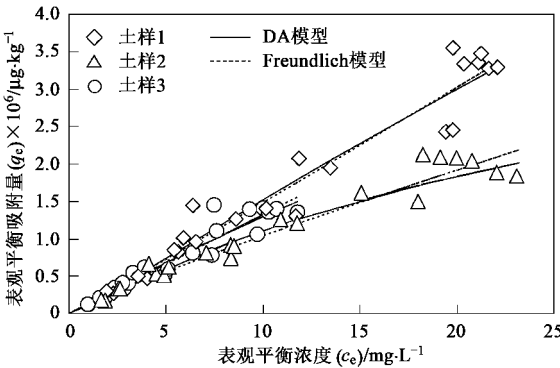


图 5 不同土样的吸附等温线实测数据以及利用 DA 模型和 Freundlich 模型的拟合结果
Fig. 5 Sorption isotherms and fitting results by the DA model and the Freundlich model using the different soil samples

表 3 Freundlich 模式拟合土样吸附 BDE-28 的等温线结果 ¹⁾							
Table 3 Fitting results of sorption isotherms of BDE-28 by the soil samples using the Freundlich model at equilibrium time of 144 h							
土样	r^2 / r^2_{corr}	MWSE	n	$\lg K_F$	单点 $\lg K_{OC}$		
					$c = 0.01c_s$	$c = 0.1c_s$	$c = 0.5c_s$
1	0.960/0.916	0.001 2 ± 0.0018	1.030 ± 0.047	2.986 ± 0.048	5.13	5.16	5.19
2	0.964/0.924	0.0010 ± 0.0014	0.885 ± 0.038	3.777 ± 0.038	5.15	5.03	4.95
3	0.960/0.916	0.0011 ± 0.0014	1.003 ± 0.046	4.016 ± 0.033	5.12	5.12	5.12

1) 对于 MWSE、 n 和 $\lg K_F$, 数据点的数目 (N) 为 22, n 和 $\lg K_F$ 的统计显著性水平 (p) 为 0.05

表 4 DA 模式拟合土样吸附 BDE-28 的等温线结果 ¹⁾								
Table 4 Fitting results of sorption isotherms of BDE-28 by the soil samples using the DA Model at the equilibrium time of 144 h								
土样	r^2 / r^2_{corr}	MWSE	$\lg Q^0$	E	b	单点 $\lg K_{OC}$		
						$c = 0.01c_s$	$c = 0.1c_s$	$c = 0.5c_s$
1	0.962/0.920	0.001 3 ± 0.001 9	4.764 ± 0.191	6.160 ± 1.091	1.163 ± 0.288	5.06	5.17	5.15
2	0.972/0.941	0.000 8 ± 0.001 2	5.134 ± 0.083	8.004 ± 0.444	1.547 ± 0.244	4.96	5.07	4.85
3	0.962/0.920	0.001 2 ± 0.001 5	5.602 ± 0.283	7.138 ± 1.674	1.280 ± 0.379	5.08	5.12	5.00

1) 对于 MWSE、 $\lg Q^0$ 、 E 和 b , 数据点的数目 (N) 为 22, $\lg Q^0$ 、 E 和 b 的统计显著性水平 (p) 为 0.05

下,预计会呈现非线性的曲线线型. 另一方面,土样 2 的 n 值在涉及的平衡浓度范围内则明显低于 1.0,说明其吸附 BDE-28 的过程具有较强的非线性特征^[9,23,29,32,33]. 有研究指出^[34],模型参数 n 可用于描述吸附点位能量分布的指数,取值愈小,土壤有机质中有机污染物孔隙填充方式的吸附所占比例愈高,吸附行为的非线性特征也愈明显.

在相同的 BDE-28 水相浓度 c 条件下,不同土样的 $\lg K_{OC}$ 并未表现出明显的差别,尤其是较低浓度. 此外,利用相同土样 1、2 和 3,菲(phenanthrene)的 Freundlich 模型非线性指数 n 的取值为 0.73、0.84 和 0.68 (平衡时间 48 h) 以及 0.53、0.63 和 0.70 (平衡时间 720 h),均低于 1.0,都类似表现出

较强的非线性吸附行为^[16]. 土样 1、2、3 吸附菲的单点 $\lg K_{OC}$ 依 BDE-28 水相浓度 c 变化的范围在 $c = 0.01c_s$ 时(这里 c_s 指菲的水相溶解度),分别为 3.97、3.61 和 3.27;在 $c = 0.1c_s$ 时,分别为 3.50、3.24 和 2.97. 这些数据结果普遍低于 BDE-28. 在更为通用的 DA 模型中,模型参数 E 和 b 的拟合平均值范围分别为:6.160 ~ 8.004 和 1.163 ~ 1.547 (表 4),这些参数的取值范围显示出土样吸附 BDE-28 的非线性特征(如图 5)^[25]. 根据校正可决系数 r^2_{corr} 和平均权重方差 MWSE,DA 模型与 Freundlich 模型的拟合效果相当接近;不过 DA 模型中单点 $\lg K_{OC}$ 依 BDE-28 水相浓度 c 的取值与 Freundlich 模型的情形有所不同,表现为中间高、两侧低,但彼此

的差别并不明显. 类似地,在同一 BDE-28 水相浓度 c 条件下,DA 模型中不同土样之间 $\lg K_{OC}$ 的差异也不大. 需要指出,上述这些现象还有待进一步深入研究以便给予合理的解释.

3 结论

(1) 相对单室一级动力学模式而言,双室(含快、慢吸附单元/室)一级动力学模式可提供更为准确的吸附过程动力学拟合结果,尤其是在吸附过程的初始阶段.

(2) 自吸附过程起始直至表观吸附平衡阶段,快吸附占据优势地位,并在吸附过程的初始阶段占据优势地位;而慢吸附的影响伴随吸附过程逐渐增强并接近稳定,而且在吸附过程的中后期阶段,慢吸附对土壤吸附 BDE-28 总量变化的贡献成为主导. 由此,在土壤多介质体系内,慢吸附对 BDE-28 的迁移、转化等归趋行为的作用需认真加以考虑.

(3) 就不同有机质含量的土样吸附 BDE-28 过程而言,Freundlich 模型和 DA 模型都可提供较好且相似的拟合结果. 在本研究所涉及的 BDE-28 的平衡浓度范围内,不同的土样表现出线性或非线性的 BDE-28 吸附行为特征.

致谢:衷心感谢浙江大学环境科学系的杨坤博士对实验设计提出的建设性意见.

参考文献:

- [1] Costa L G, Giordano G. Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants [J]. *Neurotoxicology*, 2007, **28**: 1047-1067.
- [2] Talsness C E. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: A flame-retardant additive in several consumer products [J]. *Environmental Research*, 2008, **108**(2): 158-167.
- [3] Allen J G, McClean M D, Stapleton H M, *et al.* Personal exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in residential indoor air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(13): 4574-4579.
- [4] Meng X Z, Zeng Y P, Yu L P, *et al.* Assessment of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in China via fish consumption and inhalation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(14): 4882-4887.
- [5] Wan Y, Hu J Y, Zhang K, *et al.* Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(4): 1078-1083.
- [6] Keum Y S, Li Q X. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(7): 2280-2286.
- [7] Schenker U, Soltermann F, Scheringer M, *et al.* Modeling the environmental fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs):

- The importance of photolysis for the formation of lighter PBDEs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(24): 9244-9249.
- [8] Tao S, Liu W X, Li Y, *et al.* Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(22): 8395-8400.
 - [9] Wen B, Zhang J J, Zhang S Z, *et al.* Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(9): 3165-3171.
 - [10] Chefetz B, Xing B S. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(6): 1680-1688.
 - [11] Vonderheide A P, Müller K E, Meija J, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers: causes for concern and knowledge gaps regarding environmental distribution, fate and toxicity [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**(1-3): 425-436.
 - [12] Mueller K E, Mueller-Spitz S R, Henry H F, *et al.* Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(21): 6662-6667.
 - [13] Huang H L, Zhang S Z, Christie P, *et al.* Behavior of Decabromodiphenyl Ether (BDE-209) in the Soil-Plant System: Uptake, Translocation, and Metabolism in Plants and Dissipation in Soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **43**: 663-667.
 - [14] Weber 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]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(3): 881-888.
 - [15] 胡璟. 碱处理对多环芳烃提取效率的影响[D]. 北京: 北京大学, 2005.
 - [16] Pan B, Xing B S, Liu W X, *et al.* Two-compartment sorption of phenanthrene on eight soils with various organic carbon contents [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2006, **41**(8): 1333-1347.
 - [17] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **111**(2): 303-309.
 - [18] Pan B, Xing B S, Tao S, *et al.* Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(7): 1262-1269.
 - [19] Zou M Y, Ran Y, Gong J, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pear River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(24): 8262-8267.
 - [20] Wang D L, Cai Z W, Jiang G B, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(6): 810-816.

- [21] 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]. Environmental Science & Technology, 1992, **26**(10):1955-1962.
- [22] Johnson M D, Keinath T M, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35** (8): 1688-1695.
- [23] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31** (3): 792-799.
- [24] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(6):1855-1861.
- [25] Yang K, Wang X L, Zhu L Z. *et al.* Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40** (18):5804-5810.
- [26] Tittlemier S A, Halldorson T, Stern G A, *et al.* Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, **21**(9): 1804-1810.
- [27] Xia G S, Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(1):84-94.
- [28] Pan B, Xing B S, Liu W X, *et al.* Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. Environmental Pollution, 2006, **143**(1):24-33.
- [29] Wang X L, Xing B S. Roles of acetone-conditioning and lipid in sorption of organic contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(16):5731-5737.
- [30] Mackay D, Shiu W, Ma K. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume 2. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans [M]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1997.
- [31] Pan B, Lin D H, Mashayekhi H, *et al.* Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17-Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(15): 5480-5485.
- [32] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(1):1-11.
- [33] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30** (8): 2432-2440.
- [34] Carter M C, Kilduff J E, Weber J J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents [J]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(7):1773-1780.