

# 挥发性氯代烃在干燥土壤中的平衡吸附研究

孟凡勇<sup>1,4</sup>, 刘锐<sup>1\*</sup>, 小林刚<sup>2</sup>, 万梅<sup>1</sup>, 余素林<sup>1</sup>, 陈吕军<sup>1,3</sup>

(1. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 嘉兴 314006; 2. 横滨国立大学大学院环境情报研究院, 日本 横滨 240-8501; 3. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 4. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234)

**摘要:** 吸附是挥发性氯代烃(volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs)污染土壤的主要机制之一。采集长三角地区3类典型水稻土,用静态平衡吸附实验进行干燥土壤对6种VCHs的平衡吸附研究。结果表明,干燥土壤的平衡吸附等温线难以用Langmuir方程和BET方程描述,但用Dubinin-Astakhov方程拟合良好( $R^2 > 0.95$ )。Dubinin-Astakhov方程参数受土壤和VCHs特性的影响。亲和系数 $\beta$ 与VCHs分子体积之间没有发现明显相关性,但 $\beta$ 随VCHs分子极性的增大有变大的趋势;参照化合物(四氯乙烯)的吸附能 $E_0$ 与土壤小于平均孔径的孔体积( $V_{<\text{平均孔径}}$ )成正相关,但与土壤的平均孔径关系不大;干燥土壤对VCHs的最大吸附体积 $W_0$ 与孔径<10 nm的孔体积( $V_{<10\text{ nm}}$ )呈线性关系,但与土壤比表面积相关性较差。干燥土壤的平衡吸附量可以用与 $V_{<\text{平均孔径}}$ 、 $V_{<10\text{ nm}}$ 和 $\beta$ 相关的Dubinin-Astakhov方程进行预测。预测值与实测值拟合良好,判定系数 $R^2 = 0.98$ 。

**关键词:** 挥发性氯代烃; 干燥土壤; 平衡吸附; 吸附等温线; 孔体积

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)10-3121-07

## Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Dry Soils

MENG Fan-yong<sup>1,4</sup>, LIU Rui<sup>1</sup>, KOBAYASHI Takeshi<sup>2</sup>, WAN Mei<sup>1</sup>, YU Su-lin<sup>1</sup>, CHEN Lü-jun<sup>1,3</sup>

(1. Research Institute for Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 2. Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. College of Life and Environmental Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** Adsorption is one of the principal mechanisms of soil contamination by volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs). Three typical paddy soils were collected from Yangtze Delta Region, onto which the equilibrium adsorption of six VCHs was studied under dry conditions using static equilibrium adsorption experiments. Results showed that the equilibrium adsorption isotherms of dry soils did not fit the Langmuir equation or BET equation, but could be well fitted the Dubinin-Astakhov equation ( $R^2 > 0.95$ ). Parameters of the Dubinin-Astakhov equation were influenced by the characteristics of soils and VCHs. The affinity coefficients ( $\beta$ ) were not significant influenced by the molecular volumes of VCHs but tended to increase along with the increase in the molecular polarities. The adsorption energies ( $E_0$ ) of the reference compound (tetrachloroethylene) positively correlated to the pore volume with radius below the average ( $V_{<\text{average pore radius}}$ ), while poorly related to the average pore radius of the soil. The maximum adsorption volumes of VCHs onto dry soils ( $W_0$ ) showed linear relationship to the pore volume with radius less than 10 nm ( $V_{<10\text{ nm}}$ ), while poorly correlated to the specific surface area of the soil. The Dubinin-Astakhov equation, a function of  $V_{<\text{average pore radius}}$ ,  $V_{<10\text{ nm}}$  and  $\beta$ , could be used to predict the equilibrium adsorbed amounts of VCHs onto the dry soils. The predicted values strongly correlated with the measured values ( $R^2 = 0.98$ ).

**Key words:** volatile chlorinated hydrocarbons; dry soil; adsorption equilibrium; adsorption isotherm; pore volume

二氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯等挥发性氯代烃(volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs)被广泛用作化工溶剂、清洗剂和化工中间体等,在使用、保存、处理处置过程中若管理不善很容易引起土壤和地下水污染。吸附是影响VCHs在土壤中迁移转化的重要因素,早期研究发现VCHs在土壤中的吸附行为受土壤水分的影响较大。Peterson、Chiou等<sup>[1,2]</sup>发现干燥土壤对VCHs气体的吸附能力比湿润土壤要高几个数量级,且干燥土壤对VCHs气体的吸附机制与湿润土壤有很大不同。Pennell、

Shonnard等<sup>[3,4]</sup>指出干燥土壤能够大量吸附VCHs气体且吸附量与土壤比表面积成正相关,土壤矿物对VCHs气体的吸附起主导作用;Goss等<sup>[5]</sup>指出土壤含水量增大后水分子吸附于亲水性的矿物表面,会抑制弱极性VCHs分子的吸附,从而使土壤吸附

收稿日期:2010-11-28; 修订日期:2011-03-01

基金项目:科技部国际科技合作项目(2008DFA91300)

作者简介:孟凡勇(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向土壤与地下水的污染机制与修复技术, E-mail: meng-fan@hotmail.com

\* 通讯联系人, E-mail:liuruitsinghuazj@gmail.com

能力急剧下降;Chiou、Luthy、Kobayashi 等<sup>[6~8]</sup>指出当土壤含水量接近或达到饱和时,土壤有机碳对吸附的影响会远超过土壤矿物,VCHs 的吸附主要受土壤有机碳含量、VCHs 的辛醇-水分配系数和 Henry 常数影响。

VCHs 在饱和土壤中达到吸附平衡需要几天甚至几个月时间,呈现出非线性吸附、竞争吸附、吸附/解吸滞后等非理想吸附现象<sup>[9~11]</sup>。近年来通过研究土壤组分及化合物性质对吸附的影响<sup>[12~16]</sup>,合理解释了非理想吸附现象,但对于干燥土壤对 VCHs 气体的吸附研究开展不多。Unger 等<sup>[17]</sup>用 Langmuir 和 BET 方程拟合干燥土壤的甲苯吸附量,发现 BET 方程的拟合结果优于 Langmuir 方程。Kobayashi 等<sup>[18]</sup>基于多孔介质的吸附势理论研究 VCHs 气体在日本典型干燥土壤的平衡吸附,很好地预测了干燥土壤的吸附量。Cheng 等<sup>[19]</sup>发现土壤矿物的微孔体积及其疏水性对 VCHs 的吸附起着重要作用。

干燥土壤的性质类似于多孔介质,多孔介质的吸附等温线主要用以下 3 类方程描述:基于单分子层吸附理论的 Langmuir 方程、基于多分子层吸附理论的 BET 方程和基于吸附势理论的 Dubinin-Astakhov 方程。各吸附等温线方程分别如下。

Langmuir 方程:

$$C_s = \frac{abc_c}{1 + ac_c} \quad (1)$$

BEF 方程:

$$V = \frac{V_m Cx}{(1 - x)(1 - x + Cx)}, \quad x = \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

Dubinin-Astakhov 方程:

$$\begin{aligned} W &= W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \\ &= W_0 \exp \left[ - \left( \frac{1}{E_0} \right)^n \left( \frac{A}{\beta} \right)^n \right] \quad (3) \\ A &= RT \ln \left( \frac{p_0}{p} \right) \end{aligned}$$

式(1)中,  $C_s$  为单位质量干燥土壤的平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $c_c$  为气体平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $a$  和  $b$  为方程常数。式(2)中,  $V$  和  $V_m$  分别为单位质量干燥土壤的平衡吸附体积和单分子层吸附体积,  $\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $x$  为吸附质的平衡分压  $p$  ( $\text{Pa}$ ) 与其饱和蒸气压  $p_0$  ( $\text{Pa}$ ) 的比值;  $C$  为方程常数。式(3)中,  $W$  为单位质量干燥土壤的平衡吸附体积,  $\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $W_0$  为最大吸附体积,  $\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $E$  为化合物的吸附能,

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_0$  为参照化合物的吸附能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$  为吸附势,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $n$  为方程常数;  $\beta$  为亲和系数, 无量纲;  $R$  为理想气体常数, 取值 8.3144  $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T$  为实验温度,  $\text{K}$ 。

表层土壤的含水量变化较大,理解干燥土壤的吸附特性对把握表层土壤的污染程度及预测污染扩散具有重要意义。本研究选择我国长三角地区 3 类典型水稻土进行实验,通过研究 3 类水稻土在干燥条件下对 VCHs 气体的吸附特性,旨在确定适用于我国典型土壤的吸附等温线类型,建立干燥土壤对 VCHs 气体吸附量的预测方法,为我国污染场地的风险评估与场地修复提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

实验用仪器: 气相色谱仪 (SHIMADZU GC-2014, 配置 ECD 检测器); 非极性键合交联固定相毛细管色谱柱 (Restek, Rtx-1); 自动物理吸附仪 (QuantaChrome Nova 4000e 型); AL204-IC 电子天平 (Mettler-Toledo); SPX-50 智能型生化培养箱 (宁波江南仪器厂); 10  $\mu\text{L}$  微量注射器。

实验用试剂: 选用 6 种常用的氯代溶剂作为对象化合物, 分别是: 顺-1,2-二氯乙烯 (*cis*-1,2-dichloroethylene, *cis*-1,2-DCE); 三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE); 四氯乙烯 (tetrachloroethylene, PCE); 1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane, 1,2-DCA); 1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane, MC); 1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-trichloroethane, 1,1,2-TCA)。所用试剂均为分析纯。

实验用土壤样品为长三角地区典型水稻土, 分别采自浙江省嘉兴市的林埭镇、双桥镇和七星镇, 根据中国土壤数据库分别命名为粉泥田、青紫泥和黄斑田<sup>[20]</sup>。采集土样于室温风干、碾碎、过 2 mm 土壤筛后, 盛放于带盖广口瓶中备用。

### 1.2 土壤性质测试

土壤含水率、有机碳含量和土粒密度按照文献 [21] 中相关方法测定。土壤样品比表面积和孔径分布用 Quantachrome NOVA 4000e 型自动物理吸附仪测试。在液氮 (77 K) 条件下测试样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程计算土壤样品的比表面积, 用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 等效圆柱模型计算土壤孔径分布。测试前土壤样品进行预处理, 真空脱气干燥 3 h 以上。

### 1.3 平衡吸附实验

采用静态平衡吸附实验测试干燥土壤样品对VCHs气体的吸附,装置见图1。将风干土壤放入105℃烘箱中干燥24 h,制成干燥土壤。将2~10 g干燥土壤放入100 mL顶空瓶中,用铝盖加衬聚四氟乙烯的硅胶隔垫密封。用微量注射器加入液态VCHs 1~10 μL,同时用精度为0.1 mg的电子天平称量加入前后的注射器质量,由差量法求得加入的VCHs的质量M(mg)。每个浓度水平做3个平行样,同时做一组只加土壤、不加VCHs的空白样。将顶空瓶静置于15℃的生化培养箱平衡2 d,直到气体浓度不再变化。用配置Rtx-1毛细管色谱柱和ECD检测器的气相色谱仪测定平衡后的顶空气体浓度 $c_g$ (mg·m<sup>-3</sup>)。气相色谱检测条件为:分流比1:200;进样口温度200℃;检测器温度250℃;色谱柱初始温度40℃,以10 °C·min<sup>-1</sup>升至100℃。

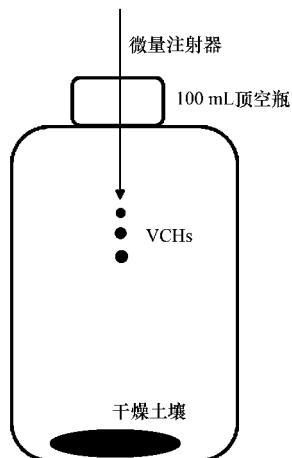


图1 静态吸附平衡实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus of static equilibrium adsorption

土壤的平衡吸附量 $C_s$ , mg·kg<sup>-1</sup>由式(4)计算:

$$C_s = \frac{M \times 1000 - (120 - m/\rho_s) \times 0.01 \times c_g}{m} \quad (4)$$

式中, $m$ 为加入的干燥土壤质量,g; $\rho_s$ 为土粒密度,g·cm<sup>-3</sup>;100 mL顶空瓶的实际容量为(120±3)mL,计算时统一取值120 mL。

干燥土壤对VCHs的吸附能力极强,实验容器的吸附量可以忽略不计。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤性质

本研究所用土壤样品的理化性质见表1。3类土壤的理化性质差异较大,有机碳含量:青紫泥>粉泥田>黄斑田;各土壤孔结构差异显著,表现为比表面积、平均孔径及孔径分布变化较大。各土壤对N<sub>2</sub>的吸附-脱附等温线见图2。各等温线都属于国际理论与应用化学协会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)分类的Ⅲ型等温线<sup>[22]</sup>,滞留回环的吸附分支曲线在较高的相对压力下都不表现出极限吸附量,吸附量随着压力的增加而单调递增,这多出现在具有狭长裂口型孔状结构的片状材料当中。这表明3类土壤具有从微孔至中孔的连续孔分布,土壤中具有多孔结构的层状硅酸盐类矿物(云母类、绿泥石、黏土矿物等)对非极性的N<sub>2</sub>分子吸附起主导作用。

### 2.2 VCHs在干燥土壤中的吸附等温线

分别尝试用Langmuir方程、BET方程和Dubinin-Astakhov方程拟合3类干燥土壤对6种

表1 土壤样品的理化性质

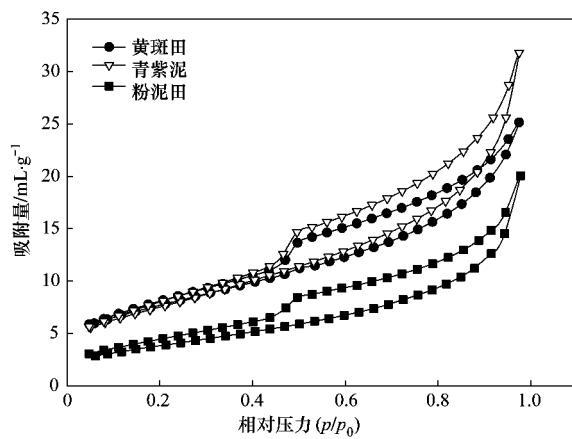
Table 1 Properties of soil samples

土样	风干含水率 /%	有机碳含量 /g·kg <sup>-1</sup>	土粒密度 /g·cm <sup>-3</sup>	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径 /nm	孔体积/mL·g <sup>-1</sup>	
						$V_{<\text{平均孔径}}^{(1)}$	$V_{<10 \text{ nm}}^{(2)}$
粉泥田	7.1	11.8	2.63	14.25	1.949	0.008	0.021
青紫泥	6.7	15.0	2.61	27.43	3.874	0.012	0.025
黄斑田	7.0	4.9	2.66	27.53	1.949	0.010	0.028

1)孔径小于平均孔径的微孔体积;2)孔径<10 nm的孔体积,2种孔体积均由同一仪器测定

VCHs气体的平衡吸附关系,发现VCHs在3类土壤的平衡吸附难以用单分子层吸附的Langmuir模型和多分子层吸附的BET模型描述;但可用基于吸附势理论(即气体分子在多孔介质中的微孔填充)的Dubinin-Astakhov方程很好地描述(图3), $W$ 与 $(A/\beta)^{1.5}$ 的判定系数 $R^2\geq 0.95$ 。上述结果表明土壤的微孔结构对VCHs气体在干燥土壤中的吸附起着重要作用。

图3中Dubinin-Astakhov方程的各参数按以下方法确定:①亲和系数 $\beta$ :既有研究表明,用Dubinin-Astakhov方程描述活性炭对气体的吸附时,可以改变 $\beta$ 值使不同气体的吸附等温线拟合为一条直线<sup>[23]</sup>。本研究参照同样方法,选定PCE作为参照化合物( $\beta=1$ ),改变其他VCHs的 $\beta$ 值使6种VCHs的吸附等温线用一条直线表示,得到6种VCHs的 $\beta$ 值见表2。② $n$ 值:多数活性炭的 $n$ 值在1.5~2.3之

图 2 77 K 时 3 类水稻土的  $N_2$  吸附-脱附等温线Fig. 2 Adsorption-desorption isotherms of  $N_2$  onto the three paddy soils at 77 K

间,有研究发现  $n$  值随多孔介质孔径的增大而减小<sup>[24]</sup>. 由于土壤的微孔孔径相比活性炭要大很多,本研究  $n$  取 1.5 时吸附等温线的线性最好. ③参照化合物(PCE)的吸附能  $E_0$ :在图 3 中表现为吸附等温线的斜率. ④干燥土壤的最大吸附量  $W_0$ :在图 3 中表现为吸附等温线的截距. 计算得到的  $E_0$  和  $W_0$  值见表 3.

表 2 以 PCE 为参照化合物得到的各种 VCHs 的  $\beta$  值(无量纲)Table 2  $\beta$  values of each VCHs with PCE as the reference compound

VCHs	<i>cis</i> -1,2-DCE	TCE	PCE	1,2-DCA	MC	1,1,2-TCA
$\beta$	0.95	0.85	1.0	1.2	0.95	1.2

表 3 三类土壤的  $W_0$ 、 $E_0$  值Table 3  $W_0$ ,  $E_0$  values of the three soils

土壤	$W_0/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$E_0/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$W_0/V_{<10\text{ nm}}$
粉泥田	0.009	17 300	0.321 4
青紫泥	0.012	18 000	0.480 0
黄斑田	0.014	17 600	0.666 7

基于 Dubinin-Astakhov 等式的假设,不考虑土壤颗粒表面化学性质对吸附的影响<sup>[25,26]</sup>,下文将分析方程参数  $\beta$ 、 $E_0$ 、 $W_0$  与土壤和 VCHs 特性之间的关系.

### 2.3 $\beta$ 值与 VCHs 特性间的关系

Dubinin 和 Wood 等<sup>[26,27]</sup>研究发现亲和系数  $\beta$ (无量纲)与吸附气体的物理性质(分子体积或分子极性)呈正相关. 本研究中未发现  $\beta$  值与 VCHs 的分子体积有明显的关系,如图 4. 但是,氯乙烷类(特别是 1,2-DCA、1,1,2-TCA)比氯乙烯类的  $\beta$  值要偏大. 这是因为土壤矿物表面是亲水性的,极性较

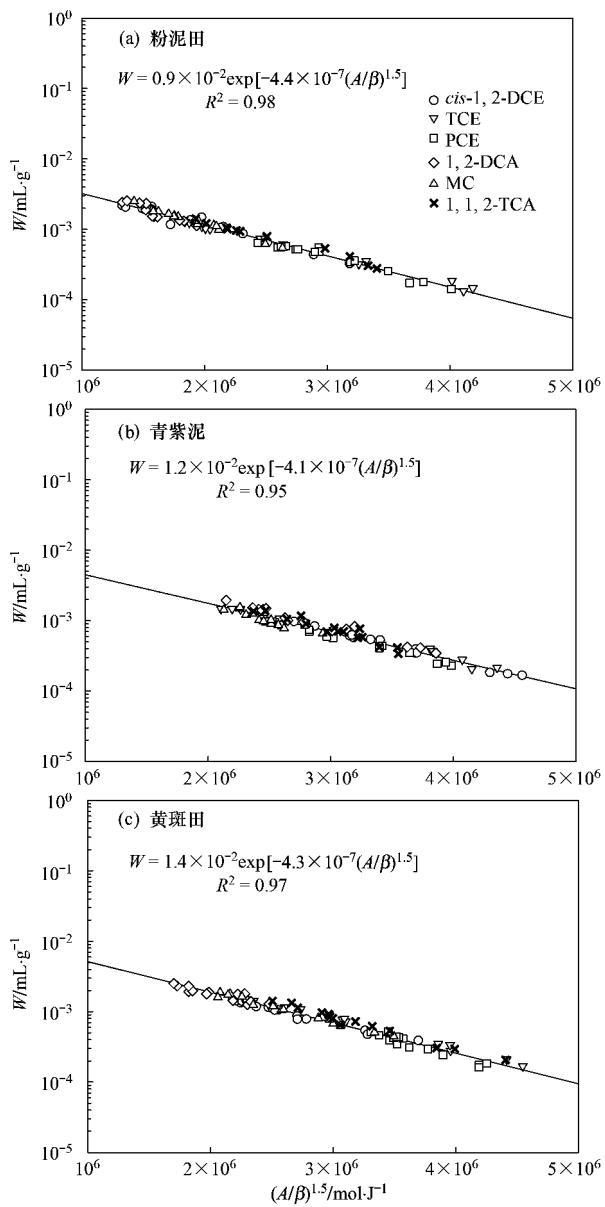
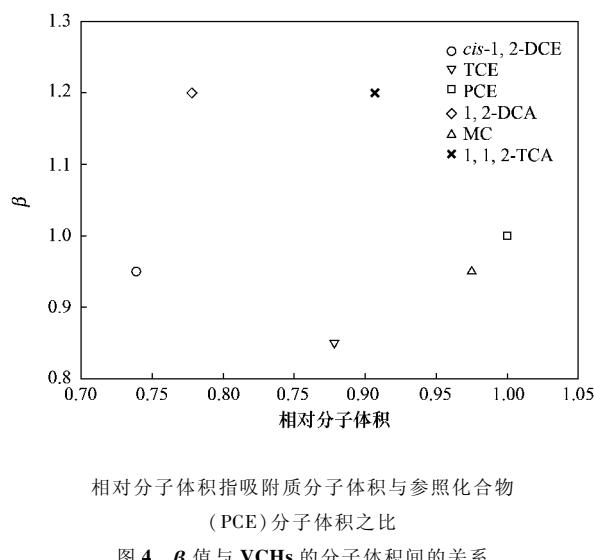


图 3 VCHs 在干燥土壤平衡吸附的 Dubinin-Astakhov 型吸附等温线

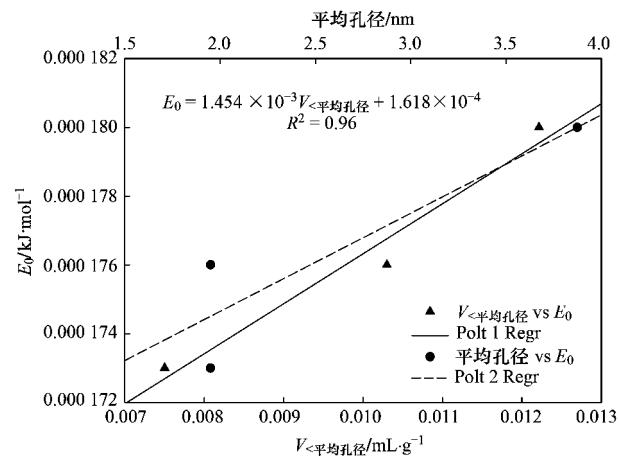
Fig. 3 Dubinin-Astakhov isotherms for equilibrium adsorption of VCHs onto dry soils

大的氯乙烷类比弱极性的氯乙烯类更容易吸附,相应地  $\beta$  值变大. 此结果与 Dastgheib<sup>[28]</sup> 的结果具有一致性,他指出苯、TCE 等非极性气体在活性炭上的吸附不依赖于活性炭的表面性质(表面组成、极性等),活性炭的微孔孔径越小吸附能越大,但水分子等极性分子在活性炭中的吸附,受活性炭表面的特异性作用力(H 键或静电力)影响较大. 可见不同极性的化合物在干燥土壤表面的相互作用力有着很大的差异,有关各类土壤矿物表面性质对 VCHs 气体吸附的影响尚有待深入研究.

Fig. 4 Relationship between the relative molecular volume and  $\beta$ 

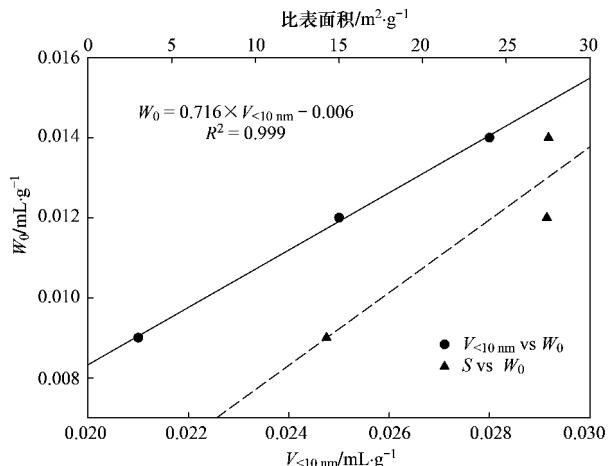
#### 2.4 $E_0$ 、 $W_0$ 值与土壤特性之间的关系

Stoeckli 等<sup>[29]</sup>研究发现,多孔介质中微孔的吸附能随平均孔径的变小而增大。本研究分析了参照化合物(PCE)的  $E_0$  值与土壤微孔特性(平均孔径,  $V_{<\text{平均孔径}}$ )之间的关系,发现  $E_0$  与土壤的  $V_{<\text{平均孔径}}$  呈较好的正相关,但与土壤的平均孔径之间的线性关系较差,如图 5 所示。

图 5  $E_0$  值与土壤的微孔特性之间的关系Fig. 5 Relationships between  $E_0$  and the characteristics of soil micropores

进一步分析  $W_0$  与土壤的孔体积和比表面积之间的相关性,发现  $W_0$  与土壤的比表面积相关性不好,但与  $V_{<10 \text{ nm}}$  相关性很好,如图 6。此结果与 Kobayashi 等<sup>[18]</sup>用同样方法对日本典型土壤开展的研究存在一定差异。Kobayashi 研究了日本典型

土壤在干燥条件下对 VCHs 的吸附,发现  $W_0$  与土壤比表面积和  $V_{<10 \text{ nm}}$  两者都呈现良好的正线性相关。上述研究的差异有待增加土壤样品数量进一步确认,但也非常有可能是由于地质原因引起两国土壤矿物成分和微孔结构不同造成的。我国长三角地区水稻土矿物以石英、钾长石、伊利石、高岭石等为主,而日本土壤多为火山灰土壤,含有大量多孔质的水铝英石与伊毛绢石等粘土矿物,火山灰土壤的多孔结构使得其毛管孔隙和比表面积比其他土壤要高很多<sup>[30,31]</sup>。土壤比表面积主要与土壤的微孔、中孔部分有关,日本火山灰土壤中孔径  $< 10 \text{ nm}$  的孔隙所占比重较大,使得  $V_{<10 \text{ nm}}$  与比表面积成正比,从而导致  $W_0$  与  $V_{<10 \text{ nm}}$  和土壤比表面积都呈良好的正相关。

图 6  $W_0$  与  $V_{<10 \text{ nm}}$  和比表面积间的关系Fig. 6 Relationships between  $V_{<10 \text{ nm}}$ , specific surface area and  $W_0$ 

由  $W_0$  与  $V_{<10 \text{ nm}}$  的比值(见表 3)可以看出  $W_0$  占  $V_{<10 \text{ nm}}$  一半左右,说明 VCHs 气体不能够完全填充土壤中的孔隙,这可以用 Dubinin 等<sup>[26]</sup>对多孔介质的孔分类来解释。Dubinin 等认为气体分子不能填充多孔介质的全部孔隙,而是主要填充于吸附势较高的微孔部分( $< 2 \text{ nm}$ ),在中孔( $2 \sim 100 \text{ nm}$ )或大孔( $100 \sim 200 \text{ nm}$ )只有在气体压力较大时才发生毛管力凝缩,一般只发生单分子层吸附或多分子层吸附。在本实验中,吸附达平衡时的相对蒸气压远小于 1 ( $10^{-6} < p/p_0 < 10^{-2}$ ),土壤中不会发生由于毛细管力导致的孔填充,而是主要填充于微孔部分。土壤有机质在矿物表面的粘附也可能堵塞部分微孔,阻止了气体分子的进入。

此外,分析 3 类水稻土有机碳含量与  $E_0$ 、 $W_0$  之

间的相关性,未发现相关关系。这是因为干燥土壤吸附VCHs气体分子的多孔结构主要由土壤矿物构成,土壤有机碳对VCHs的吸附量相比土壤矿物的微孔吸附量要小很多。这说明干燥土壤的吸附受土壤有机碳的影响较小。

$W_0$  和  $E_0$  值可以用等式(5)、(6)估算:

$$W_0 = 0.716 \times V_{<10\text{ nm}} - 0.006 \quad (5)$$

$$(R^2 = 0.99)$$

$$E_0 = 1.454 \times 10^{-3} \times V_{\text{平均孔径}} + 1.618 \times 10^{-4} \quad (6)$$

$$(R^2 = 0.96)$$

$$W = (0.716 \times V_{<10\text{ nm}} - 0.006) \times \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(p_0/p)}{(1.454 \times 10^{-3} \times V_{\text{平均孔径}} + 1.618 \times 10^{-4})\beta} \right)^{1.5} \right] \quad (7)$$

$$C_s = (0.716 \times V_{<10\text{ nm}} - 0.006) \times \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(p_0/p)}{(1.454 \times 10^{-3} \times V_{\text{平均孔径}} + 1.618 \times 10^{-4})\beta} \right)^{1.5} \right] \times \rho_{\text{VCHs}} \quad (8)$$

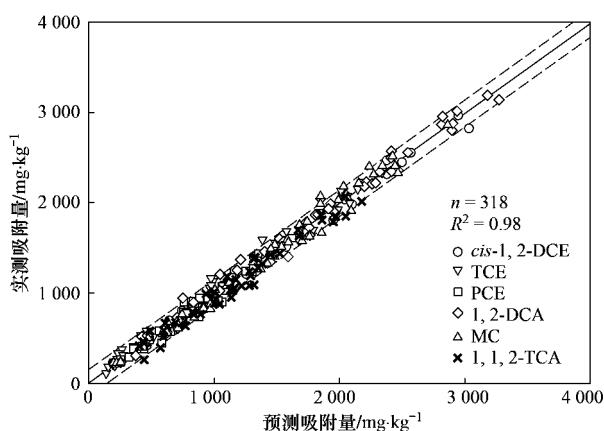


图7 预测吸附量与实测吸附量的比较

Fig. 7 Comparison between the measured amounts and the predicted amounts using equation (8)

### 3 结论

(1) VCHs 在干燥土壤的平衡吸附可以用基于吸附势理论的 Dubinin-Astakhov 方程表示, 干燥土壤的吸附量  $C_s$  可以用式(8)预测, 预测值与实测值拟合良好。

(2) Dubinin-Astakhov 等式各参数不受土壤有机碳含量的影响;  $\beta$  与 VCHs 化合物的分子体积之间没有发现相关性, 但随 VCHs 分子极性的增大有变大的趋势;  $E_0$  与土壤的  $V_{\text{平均孔径}}$  呈线性相关;  $W_0$  与  $V_{<10\text{nm}}$  相关良好, 但与土壤比表面积关系不大。

### 参考文献:

- [1] Peterson M S, Lion L W, Shoemaker C A. Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system [J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22(5):571-578.
- [2] Chiou C T, Shoup T D. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity [J]. Environmental Science & Technology, 1985, 19(12):1196-1200.
- [3] Pennell K D, Rhue R D, Rao P S C, et al. Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals [J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(4):756-763.
- [4] Shonard D R, Bell R L, Jackman A P. Effects of nonlinear sorption on the diffusion of benzene and dichloromethane from two air-dry soils [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(3):457-466.
- [5] Goss K U. Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(10):2127-2132.
- [6] Chiou C T, Kile D E. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(6):1139-1144.
- [7] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(12):3341-3347.
- [8] Kobayashi T, Shimizu Y, Urano K. Estimation of adsorbed amounts of volatile chlorinated organic compounds to wet soil based on the properties of the compounds and soils [J]. Science of the Total Environment, 2003, 301(1-3):215-223.
- [9] Culver T B, Brown R A, Smith J A. Rate-limited sorption and desorption of 1,2-dichlorobenzene to a natural sand soil column [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(12):2446-2452.
- [10] Pignatello J J, Lu Y F, LeBoeuf E J, et al. Nonlinear and competitive sorption of apolar compounds in black carbon-free natural organic materials [J]. Journal of Environmental Quality,

- 2006, **35**(4): 1049-1059.
- [11] Endo S, Grathwohl P, Haderlein S B, et al. Compound-specific factors influencing sorption nonlinearity in natural organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(16): 5897-5903.
- [12] 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.
- [13] Shi X, Ji L L, Zhu D Q. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(1): 319-324.
- [14] Jeong S, Wander M M, Grathwohl P, et al. The role of condensed carbonaceous materials on the sorption of hydrophobic organic contaminants in subsurface sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(5): 1458-1464.
- [15] Riley R G, Szecsody J E, Sklarew D S, et al. Desorption behavior of carbon tetrachloride and chloroform in contaminated low organic carbon aquifer sediments [J]. Chemosphere, 2010, **79**(8): 807-813.
- [16] Faria I R, Young T M. Comparing linear free energy relationships for organic chemicals in soils: effects of soil and solute properties [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(18): 6971-6977.
- [17] Unger D R, Lam T T, Schaefer C E, et al. Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(4): 1081-1091.
- [18] Kobayashi T, Shimizu Y, Urano K. Analysis of adsorption equilibrium of volatile chlorinated organic compounds to dry soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **108**(1-2): 69-75.
- [19] Cheng H F, Martin R. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(24): 7694-7701.
- [20] 施建平, 潘贤章. 中国土种数据库 [EB/OL]. 2010.10.09. <http://www.soil.csdb.cn/page/showItem.vpage? id = cn.csdb.soil.soiltype.soilClass/20#>.
- [21] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. (第二版). 北京: 中国农业出版社, 1986.
- [22] 何余生, 李忠, 吴红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2004, **20**(4): 376-384.
- [23] Mota J P B, Esteves I A A C. Multicomponent adsorption dynamics calculations employing adsorption potential and ideal adsorbed solution theories [EB/OL]. [http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/1999\\_764.pdf](http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/1999_764.pdf), 1999.
- [24] Ikuo A, Katsumi H, Mutsuo K, et al. Adsorptive mechanism on activated carbon in the liquid phase 1. Free energy change for adsorption of organic compounds from aqueous solution on activated carbon [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979, **52**(7): 1899-1904.
- [25] Bering B P, Dubinin M M, Serpinsky V V. Theory of volume filling for vapor adsorption [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1966, **21**(4): 378-393.
- [26] Dubinin M M, Stoeckli H F. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, **75**(1): 34-42.
- [27] Wood G O. Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations: a review with compilations and correlations [J]. Carbon, 2001, **39**(3): 343-356.
- [28] Dastgheib S A, Karanfil T. The effects of activated carbon physical and chemical characteristics on the adsorption energy and affinity coefficient of Dubinin-Raushkevich equation [EB/OL]. [http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004\\_G019.pdf](http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_G019.pdf), 2004.
- [29] Stoeckli F, Lopez-Ramon M V, Hugi-Cleary D, et al. Micropore sizes in activated carbons determined from the Dubinin-Radushkevich equation [J]. Carbon, 2001, **39**(7): 1115-1116.
- [30] 马玉露, 部重太郎. 日本火山灰土壤的粘土矿物特征 [J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2008, **23**(3): 297-300.
- [31] 郑喜坤, 汪庆华, 鲁安怀, 等. 浙江土壤矿物组成特征 [J]. 地质通报, 2005, **24**(8): 761-766.