

表面活性剂对 DDT 在胶州湾沉积物上吸附行为的影响

曹晓燕, 景建宁, 杨桂朋, 宫晓飞

(中国海洋大学化学化工学院海洋界面化学实验室, 青岛 266100)

摘要:采用批量定时取样法和批量平衡法,研究了低浓度阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在下胶州湾沉积物对 DDT 的吸附特性及机制. 结果表明,吸附过程符合伪二级动力学方程,吸附等温线可用 Freundlich 等温式较好地描述. 在实验浓度范围内, SDBS 和 CTAB 均利于 DDT 在沉积物上的吸附,且吸附速率和吸附能力均随 SDBS 和 CTAB 初始浓度的增加而增大,其中 CTAB 的影响更为显著. 以 p,p' -DDT 为例,当 SDBS 的浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附速率常数 k_2 由 $1.232 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ 提高到 $4.193 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$, K_F 由 $2.866 (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ 增加到 $7.932 (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$. 另外本研究还分析了 SDBS 存在下温度对吸附过程的影响,结果表明,在 283 ~ 308 K 范围内,较低的温度有利于 DDT 的吸附,该吸附是一个自发的、放热的、熵增加的物理吸附过程, SDBS 的存在使 DDT 在吸附过程中的 ΔG^0 、 ΔH^0 值更负, ΔS^0 值更小. 该研究可为 DDT 在胶州湾中的迁移转化及其归宿提供一定的理论基础.

关键词: DDT; 表面活性剂; 胶州湾; 沉积物; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3327-08

Effect of Surfactant on Sorption Behaviors of DDT on Jiaozhou Bay Sediment

CAO Xiao-yan, JING Jian-ning, YANG Gui-peng, GONG Xiao-fei

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: A batch sorption study was carried out to investigate the sorption behaviors of DDT onto JiaoZhou Bay sediment in the presence of an anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), and a cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) with low concentrations. The results indicated that the sorption process followed the pseudo-second-order model and the sorption systems could be well described by the Freundlich type. Within the investigated concentrations of CTAB and SDBS, both SDBS and CTAB increased the sorption of DDT to sediment. The sorption rate and capacity increased with increasing SDBS and CTAB concentrations, and CTAB showed a significant impact. Take p,p' -DDT as an example, the sorption rate constant increased from $1.232 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ to $4.193 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ and the Freundlich coefficient increased from $2.866 (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ to $7.932 (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ when the SDBS concentration was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The influence of temperature on sorption of DDT in the presence of SDBS was also studied. Within the temperature range of 283-308 K, lower temperature had a positive effect on the sorption. The thermodynamic parameters showed that the sorption was spontaneous and exothermic, and the randomness was increased during the process. Furthermore, the presence of SDBS caused lower ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 values. This study provided theoretical foundation for migration, transformation and fate of DDT in Jiaozhou Bay sediment.

Key words: DDT; surfactants; Jiaozhou Bay; sediment; adsorption kinetics; sorption thermodynamics

DDT 作为一种典型的有机氯农药,曾经在我国被广泛使用,现虽已禁用 20 多年,但由于其具有极强的化学稳定性,使得 DDT 及其降解物在环境中仍然广泛存在,并因其生物累积性和生物毒性等特征引起了环境科学界的广泛关注^[1]. 多年来,这些存在于土壤和空气中的农药残留物通过大气输送、河流搬运及雨水冲洗等方式进入水体并汇于海洋^[2, 3]. 因为它们具有疏水性强、脂溶性高的特性,很容易被水体中的悬浮颗粒物所吸附,并最终通过重力沉降等物理化学作用进入水体沉积物中^[4, 5]; 而沉积物中的有机氯农药也可通过再悬浮

和解吸等作用重新进入水体造成二次污染^[6], 因此吸附解吸是 DDT 在环境中迁移转化的重要过程. 已有研究表明^[7~9], 沉积物组成和表面性质等对 DDT 的吸附起主要作用,吸附往往是表面吸附和分配作用共同作用的结果. 温度、盐度、pH 等环境条件对该吸附过程也都有有一定的影响.

收稿日期: 2010-12-21; 修订日期: 2011-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40876037, 40525017); 教育部“长江学者”奖励计划项目; 山东省“泰山学者”建设工程专项; 山东省科技攻关项目 (2006GG2205024)

作者简介: 曹晓燕 (1970 ~), 女, 副教授, 主要研究方向为海洋界面化学, E-mail: caoxy@ouc.edu.cn

表面活性剂是一类两亲性物质,具有润湿、乳
化、分散、洗涤等特性,广泛应用于工业、农业和日
常生活中,这些表面活性剂使用后最终随着废水排
放等各种途径进入海洋环境.它的存在是影响其它
有机污染物迁移转化的一个重要因素:溶解于水体
中的表面活性剂可以提高有机物污染物在水中的溶
解度^[10],减少其在沉积物上的吸附;而吸附在土
壤/沉积物上的表面活性剂则可通过提高土壤/沉积
物的有机碳含量并改变土壤/沉积物性质^[11],促进
有机污染物在沉积物上的吸附.另外,表面活性剂的
类型和浓度等也将对有机污染物的吸附行为产生影
响^[12].

目前对 DDT 吸附行为的研究多是围绕单一污
染物展开,而关于环境中共存表面活性剂对 DDT 在
沉积物上吸附行为影响的研究仍然比较缺乏.鉴于
此,本研究以胶州湾沉积物为研究对象,考察了阴离
子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 SDBS 和阳离子表
面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 CTAB 存在下,
DDT 在沉积物上的吸附行为,以期为综合治理海洋
污染理论提供依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

DDT 购于泰兴东方化工厂,工业纯;标准品
p,p'-DDT (纯度为 98.5%) 和 *o,p'*-DDT (纯度为
99%) 购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, SDBS 购于
Tokyo Kasei Kogyo Co. 化学试剂公司,纯度大于
99%; CTAB 购于国药集团化学试剂有限公司,分析
纯;甲醇(色谱纯)和正己烷购于天津市光复精细化
工研究所;正己烷重蒸后使用.

THZ-82 型恒温水浴振荡器(常州国华电器有
限公司),中佳 SC-3610 离心机(科大创新股份有限
公司), 2014 气相色谱仪(日本岛津公司), Laborota
4000 旋转蒸发仪德国(heidoph 公司), PE2400
Series II CHNS/O 元素分析仪美国(Perkin Elmer 公
司).

1.2 沉积物采集与处理

实验所用的沉积物采于胶州湾,采样后冷冻带
回,挑去碎石和贝壳后,经蒸馏水洗涤,采用湿筛法
处理^[13],得到粒径分别为($<61\text{ }\mu\text{m}$ 、 $61\sim180\text{ }\mu\text{m}$ 、
 $180\sim250\text{ }\mu\text{m}$) 3 个不同粒径的沉积物样品,本研究
以含量最大的粒径 $<61\text{ }\mu\text{m}$ 的沉积物样品为实验对
象.沉积物主要理化性质列于表 1,采用 X 射线粉末
衍射法测定该沉积物矿物组成,元素分析仪测得有

表 1 沉积物样品理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the sediment sample

矿物组成/%				有机碳
黏土矿物	石英	长石	方解石	/%
21.5	42.0	34.2	2.3	0.86

机碳含量.

1.3 溶液的配制

实验介质溶液的配制:人工海水(ASW)参照文
献[14]的方法配制(1kg 溶液中含有 24.7 g NaCl,
13.0 g $\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$, 9.0 g $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$ 和 954 g
 H_2O),介质溶液均以 NaOH 和 HCl 溶液调节到 pH
 $=8.2$.

DDT 吸附贮备溶液:准确称量 60 mg 工业品
DDT 溶于 50 mL 甲醇溶液中.

SDBS 贮备溶液:准确称取(0.1000 ± 0.0001)
g SDBS,溶于 100 mL 蒸馏水中.

CTAB 贮备溶液:准确称取(0.6000 ± 0.0001)
g CTAB,溶于 1 000 mL 人工海水中.

1.4 吸附动力学实验

采用批量定时取样法.准确称取一定量沉积物
(0.2000 ± 0.0001) g 置于 150 mL 具塞锥形瓶中.
加入一定体积的人工海水溶液,将具塞锥形瓶置于
恒温水浴振荡器中(温控精度 $\leq\pm0.5^\circ\text{C}$),待沉积
物分散均匀后,加入一定量的 SDBS 溶液(或 CTAB
溶液)和 DDT 甲醇溶液,使总体积为 60 mL,甲醇含
量不高于 0.1%,以防止共溶质效应^[15, 16].避光恒
温振荡,每隔一定时间分别取样,离心分离后,按照
1.6 节中分析方法测定上清液中 DDT 的残余浓度.
根据起始浓度和测定浓度之差并扣除空白,计算出
p,p'-DDT、*o,p'*-DDT 在沉积物上的吸附量,绘制吸
附动力学曲线.实验中所用的工业品 DDT 是一种混
合异构体混合物,使用前将其研磨混匀,其中 *p,p'*-
DDT 和 *o,p'*-DDT 的含量占 70% 以上.因此本研究
分析了 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 这 2 种组分在沉积物
上的吸附行为.为了保证 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 组
成的一致性,实验中配制吸附贮备液用于批量吸附
实验.

1.5 吸附平衡实验

采用批量平衡法.在若干个 150 mL 具塞锥形瓶
中,分别加入(0.2000 ± 0.0001) g 沉积物,一定体
积的人工海水溶液,一系列浓度的 DDT 甲醇溶液和
一定浓度的 SDBS 溶液(或 CTAB 溶液),避光恒温
振荡至吸附平衡,离心分离取上清液测定,根据上
述方法计算出不同平衡浓度下 DDT 在沉积物上的

吸附量,绘制吸附等温线。

1.6 水样中 DDT 的测定

水样中 DDT 的分析方法参照 GB/T 7492-87 气相色谱法^[17],上清液经正己烷萃取、净化(浓硫酸磺化、硫酸钠溶液洗涤)、无水硫酸钠脱水、浓缩后,待 GC-ECD 分析。

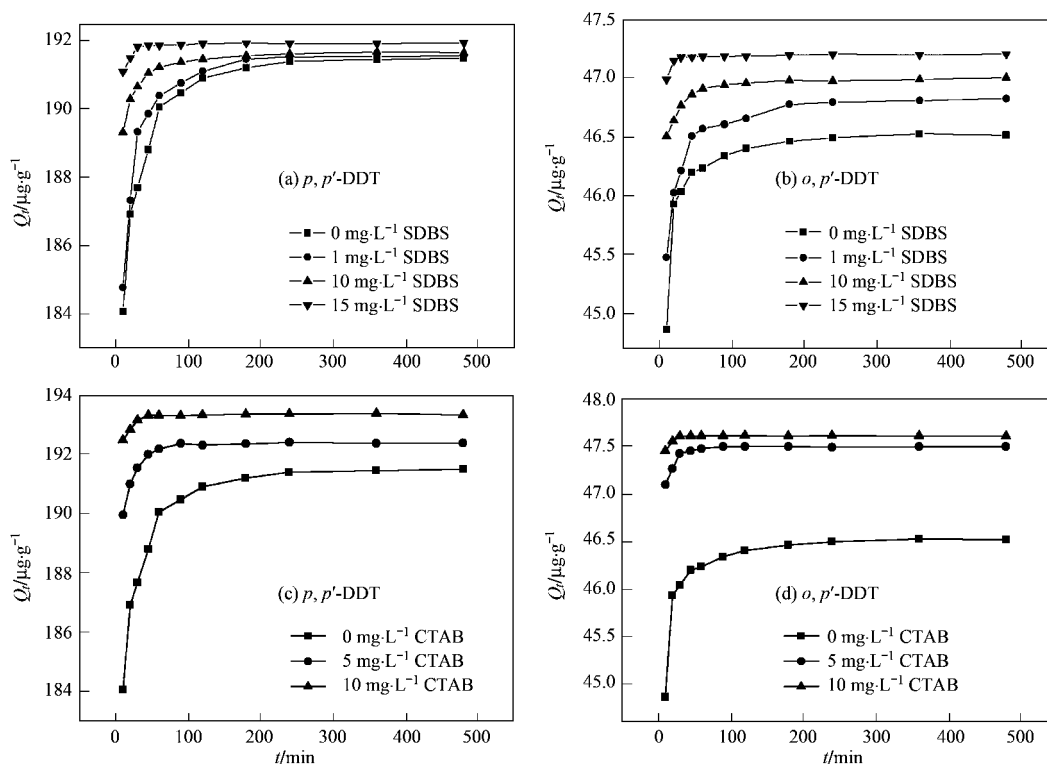
气相色谱条件:色谱柱为 OV-1701 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 石英毛细管柱,载气 (1 mL · min⁻¹) 和尾吹气 (60 kPa) 均为高纯氮气,进样口温度为 200℃。色谱柱程序升温:起始温度 100℃,保持 1 min,以 15℃ 升温至 265℃,保持 15 min,检测器温度 300℃。按 GC 保留时间分别定性 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT,外标法定量。其中 *p,p'*-DDT 的加标回收率为

91% ~ 96%,相对标准偏差不大于 8.7%,检出限为 1.8 μg · L⁻¹,*o,p'*-DDT 的加标回收率为 85% ~ 91%,相对标准偏差不大于 8.1%,检出限为 1.2 μg · L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

图 1 为 298 K,不同初始浓度 SDBS、CTAB 存在下,*p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在沉积物上的吸附动力学曲线。可以看出,单一体系中 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 分别在 4 h 和 3 h 左右达平衡。随表面活性剂初始浓度的增大,*p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在沉积物上的平衡吸附量增大,吸附平衡时间缩短。



$$c_{0,p,p'-DDT} = 0.6519 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; c_{0,o,p'-DDT} = 0.1592 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; 298 \text{ K}$$

图 1 不同初始浓度 SDBS、CTAB 存在下,*p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在沉积物上吸附动力学曲线

Fig. 1 Sorption kinetic curves of *p,p'*-DDT and *o,p'*-DDT on sediment in the presence of SDBS and CTAB with various initial concentrations

对以上曲线采用伪二级动力学方程进行拟合,结果列于表 2 和表 3。由表 2、表 3 可以看出,拟合所得的相关系数 r^2 均在 0.93 以上,且通过模型计算所得的平衡吸附量计算值 $Q_e(\text{cal})$ 与实验值 $Q_e(\text{exp})$ 非常接近,说明该模型能较好地描述 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在海洋沉积物上的吸附动力学过程。对速率常数的比较可以发现,SDBS 和 CTAB 的

存在均可加快 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在沉积物上的吸附,且随着 SDBS 和 CTAB 初始浓度的增加,DDT 的吸附速率也逐渐增加。

2.2 吸附热力学

2.2.1 表面活性剂对 DDT 吸附等温线的影响

图 2 为 298 K,ASW 介质中 SDBS 和 CTAB 的浓度对 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在沉积物上的吸附等温

表 2 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在不同 SDBS 浓度下吸附动力学曲线拟合参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters for the sorption of *p,p'*-DDT and *o,p'*-DDT in the presence of SDBS with different concentrations

DDT	SDBS /mg·L ⁻¹	伪二级动力学模型	Q_e (exp) /μg·g ⁻¹	Q_e (cal) /μg·g ⁻¹	$k_2 \times 10^2$ /g·(μg·min) ⁻¹	r^2
<i>p,p'</i> -DDT = 0.651 9 mg·L ⁻¹	0	$Q_t = 450.8t/(1 + 2.357t)$	191.3	191.3	1.232	0.952 9
	1	$Q_t = 489.5t/(1 + 2.554t)$	191.4	191.6	1.333	0.983 4
	10	$Q_t = 1\,539t/(1 + 8.033t)$	191.6	191.6	4.193	0.985 7
	15	$Q_t = 3\,691t/(1 + 19.22t)$	191.9	192.0	10.01	0.969 8
<i>o,p'</i> -DDT = 0.159 2 mg·L ⁻¹	0	$Q_t = 129.6t/(1 + 2.785t)$	46.50	46.54	5.985	0.974 1
	1	$Q_t = 160.9t/(1 + 3.441t)$	46.77	46.76	7.359	0.983 1
	10	$Q_t = 436.1t/(1 + 9.286t)$	46.97	46.96	19.77	0.931 9
	15	$Q_t = 856.5t/(1 + 18.12t)$	47.19	47.26	38.33	0.961 4

表 3 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在不同 CTAB 浓度下的吸附动力学曲线的拟合参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters for the sorption of *p,p'*-DDT and *o,p'*-DDT in the presence of CTAB with different concentrations

DDT	CTAB /mg·L ⁻¹	伪二级动力学模型	Q_e (exp) /μg·g ⁻¹	Q_e (cal) /μg·g ⁻¹	$k_2 \times 10^2$ /g·(μg·min) ⁻¹	r^2
<i>p,p'</i> -DDT = 0.651 9 mg·L ⁻¹	0	$Q_t = 450.8t/(1 + 2.357t)$	191.3	191.3	1.232	0.952 9
	5	$Q_t = 1\,349t/(1 + 7.007t)$	192.4	192.6	3.640	0.982 7
	10	$Q_t = 3\,536t/(1 + 18.27t)$	193.3	193.5	9.440	0.945 8
<i>o,p'</i> -DDT = 0.159 2 mg·L ⁻¹	0	$Q_t = 129.3t/(1 + 2.777t)$	46.50	46.56	5.964	0.971 3
	5	$Q_t = 479.0t/(1 + 10.07t)$	47.50	47.57	21.17	0.969 4
	10	$Q_t = 1\,001t/(1 + 21.01t)$	47.61	47.64	44.10	0.992 2

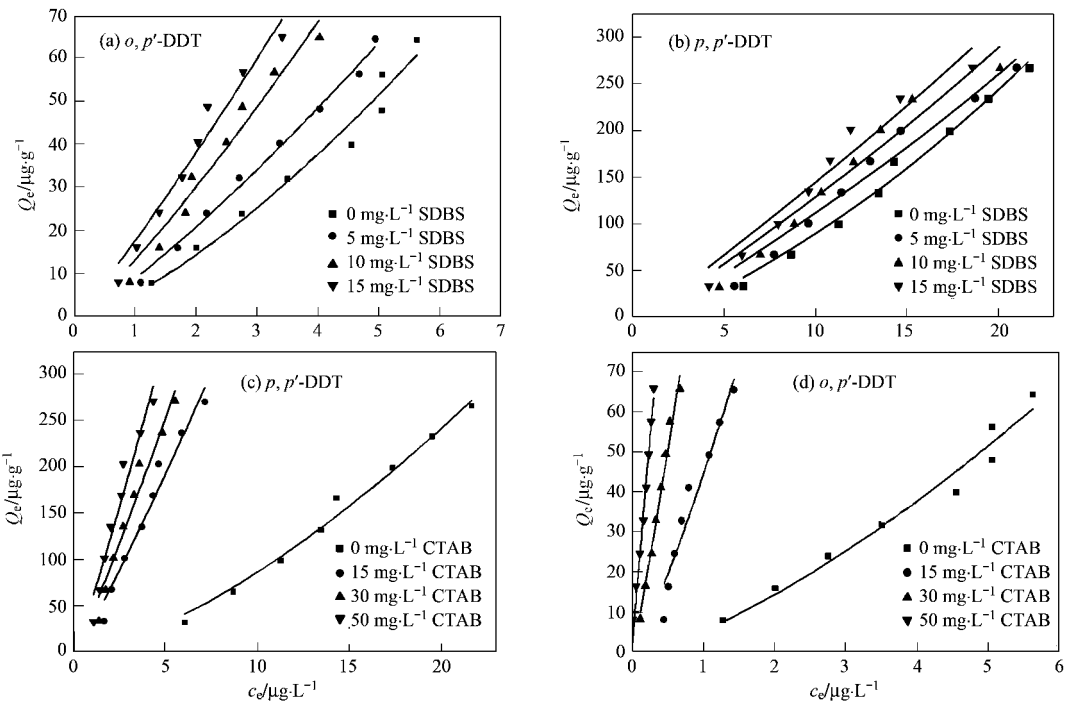


图 2 不同初始浓度 SDBS、CTAB 存在下 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 在沉积物上的吸附等温线 (298 K)

Fig. 2 Sorption isotherms of *p,p'*-DDT and *o,p'*-DDT on sediment in the presence of SDBS and CTAB with different initial concentrations at 298K

线的影响. 采用 Freundlich 方程对以上曲线进行拟合,其表达式为:

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{1}$$

式中, Q_e 为吸附质的平衡吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为吸

附质在溶液中的平衡浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F 为吸附系数, $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})^{1/n}$, 表示吸附能力和吸附容量的大小; n 为与吸附分子和吸附剂表面作用强度相关的参数, 可以体现某一特定吸附过程中能量大小及变化^[18]. 上述拟合结果列于表 4、表 5. 拟合所得相关系数 r^2 均在 0.93 以上, 表明 Freundlich 模型能较好地描述 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在海洋沉积物上的吸附热力学过程.

通常有机碳含量是控制疏水性有机物吸附行为的主要因素. 本实验所用沉积物的有机碳含量为 0.86%, DDT 作为一种疏水性强的化合物, 在沉积物上会发生一定的分配作用. 此外, 本研究所用沉积物样品颗粒的粒径较小, 黏土含量较高, 也较大幅度地影响着 DDT 在沉积物上的吸附行为, 从而导致吸附等温线呈现非线性.

有研究表明^[19~21], 表面活性剂对其它有机物在水-土壤/沉积物吸附界面间的吸附行为主要有两方面: ①溶解态的表面活性剂对其它有机物的增溶作用; ②吸附态表面活性剂对其它有机物的吸附作用.

由表 4、表 5 可知: 吸附系数 K_F 随 SDBS 和 CTAB 浓度增大而增大, 表明沉积物吸附 DDT 的能

力逐渐增强. 这主要是由于低浓度 ($< \text{CMC}$) 的 SDBS、CTAB 可在沉积物表面形成疏水(非极性)的单分子层, 或称为半胶束^[22, 23]. 随着溶液中 SDBS、CTAB 的增大, 半胶束不断增加, 增强了沉积物表面的疏水性, 进而增大对 DDT 的吸附. 而溶液中残留的溶解态 SDBS、CTAB 浓度较低, 对 DDT 的增溶效应可以忽略^[24, 25], 最终导致吸附态的 SDBS、CTAB 对 DDT 的增强吸附作用占据主导, 促进了 DDT 的吸附.

对比表 4 和表 5 可以发现, 同一表面活性剂初始浓度下 ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SDBS、 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CTAB), CTAB 促进吸附的效果比 SDBS 更好. 这主要是由于沉积物表面带负电荷, CTAB 带正电荷, 相对于带负电荷的 SDBS, CTAB 更易吸附在沉积物表面. 所以同一表面活性剂浓度下, 吸附态的 CTAB 比 SDBS 多, 从而吸附了更多的 DDT, 进而使 CTAB 存在下 DDT 的吸附量大于 SDBS 存在下 DDT 的吸附量. 同时, 拟合结果表明, 随 CTAB 浓度的增大, 吸附等温线均逐渐由非线性趋于线性, 亦说明分配作用越来越起到主导作用. 这是由于吸附态的 CTAB 增加了沉积物上的有机碳含量, 对 DDT 进行的再分配作用所导致的, 比 SDBS 产生的效果更为显著.

表 4 不同 SDBS 初始浓度下 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上 Freundlich 模型拟合参数
Table 4 Sorption isotherm constants of p,p' -DDT and o,p' -DDT at various initial SDBS concentrations by Freundlich model

SDBS / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	p,p' -DDT			o,p' -DDT		
	$K_F/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})^{1/n}$	n	r^2	$K_F/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})^{1/n}$	n	r^2
0	2.866	0.675 2	0.988 1	5.445	0.715 5	0.971 4
5	5.990	0.794 8	0.966 4	8.938	0.819 6	0.992 3
10	7.932	0.833 1	0.950 5	13.21	0.841 9	0.964 9
15	10.03	0.869 6	0.954 8	17.62	0.897 4	0.966 1

表 5 不同 CTAB 初始浓度下 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上 Freundlich 模型拟合参数
Table 5 Sorption isotherm constants of p,p' -DDT and o,p' -DDT at various initial CTAB concentrations by Freundlich models

CTAB / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	p,p' -DDT			o,p' -DDT		
	$K_F/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})^{1/n}$	n	r^2	$K_F/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})^{1/n}$	n	r^2
0	2.866	0.675 2	0.988 1	5.445	0.715 5	0.971 4
15	32.49	0.903 4	0.966 6	44.44	0.834 3	0.939 6
30	43.62	0.914 5	0.960 1	107.5	0.918 1	0.986 1
50	58.41	0.918 4	0.947 8	198.0	1.057	0.980 2

2.2.2 温度的影响及吸附热力学分析

实验研究了 281 ~ 308 K 下, ASW 介质中, DDT 单一体系和 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SDBS 存在时 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上的吸附等温线, 如图 3 所示.

由图 3 可以看出: 在实验温度范围内, 两体系下 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上的吸附随温度的

变化呈现出相近的规律. 即沉积物对 DDT 的吸附量均随温度的升高而降低, 说明温度升高不利于 DDT 在沉积物上的吸附. 这主要是因为温度升高会导致 DDT 在水相中的溶解度增大^[26], 减小沉积物表面与 DDT 间的各种作用力, 从而使 DDT 不易吸附在沉积物表面. 其次, 温度升高使沉积物中的有机质部分

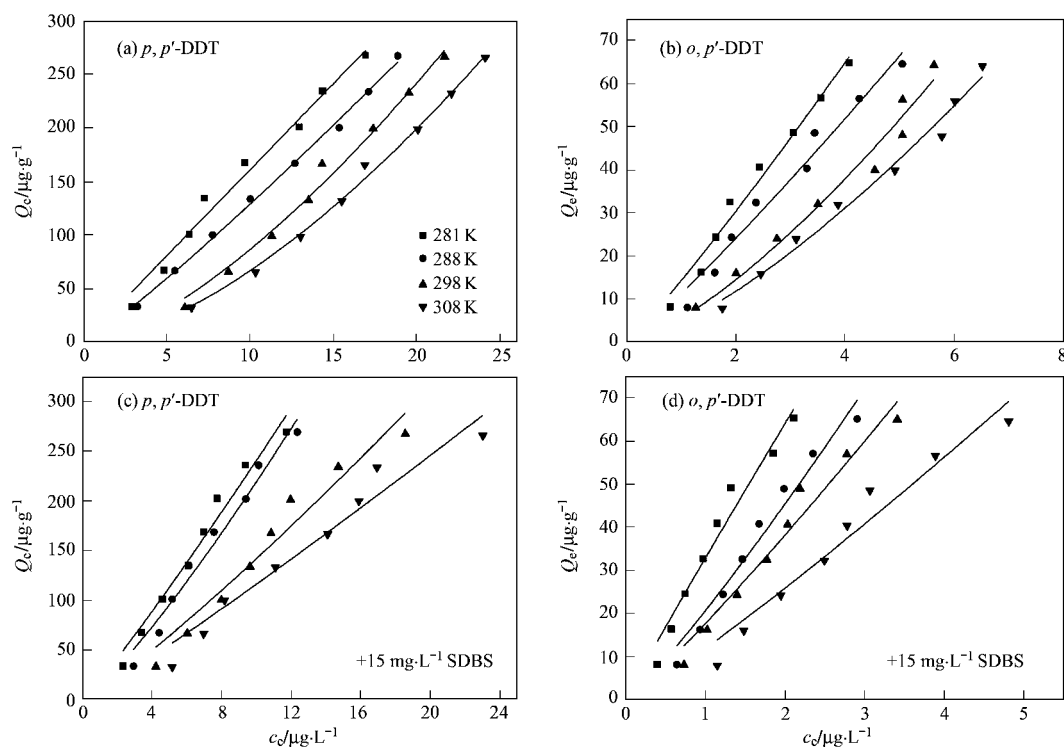


图3 不同温度下 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上的吸附等温线
Fig. 3 Sorption isotherms of p,p' -DDT and o,p' -DDT on sediment at various temperatures

向溶液中溶出,降低了沉积物对疏水性很强的 DDT 的分配作用^[26, 27],从而导致 DDT 的吸附量降低;另外,温度升高会导致沉积物上吸附态的 SDBS 减少^[28],减弱了沉积物表面的疏水性,进而降低对 DDT 的吸附。

吸附热力学函数的研究有助于了解吸附机制,吸附过程的标准吉布斯自由能变 ΔG^0 通过吉布斯方程得到:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (2)$$

吸附过程的标准焓变和标准熵变根据经典 Van't Hoff 方程得到:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

其中 K_d 为热力学平衡常数,此处以吸附质在固液两相的平衡浓度比表示^[29]:

$$K_d = \frac{1000c_s}{c_e} \quad (4)$$

式中, ΔG^0 为标准吸附吉布斯自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c_s 、 c_e 分别为吸附质在吸附剂和溶液中的平衡浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为绝对温度, K ; ΔH^0 为标准吸附焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS^0 为标准吸附熵变,

$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

若不考虑温度对 ΔH^0 和 ΔS^0 的影响,将式中的 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图(见图4),根据拟合直线的斜率和截距计算吸附过程的 ΔH^0 和 ΔS^0 。计算结果列于表6中。

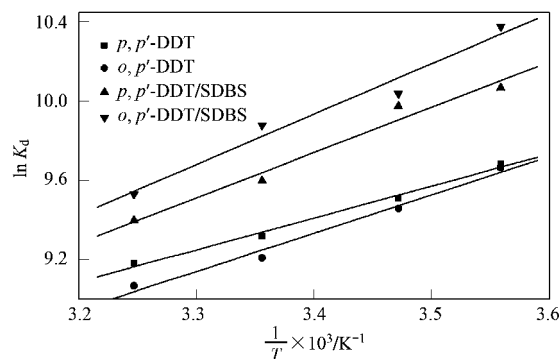


图4 Van't Hoff 方程拟合 2 种体系下 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上的吸附

Fig. 4 Van't Hoff plots of adsorption of p,p' -DDT and o,p' -DDT on sediment in the absence and presence of SDBS

表6的数据显示,DDT 单一吸附体系和 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ SDBS 存在下两体系的 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物的标准吉布斯自由能变 $\Delta G^0 < 0$,说明

吸附过程是自发的. ΔG^0 反映吸附过程驱动力的大小. 一般来说, 物理过程的自由能变在 $-20 \sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的范围内变化, 化学吸附的自由能变位于 $-400 \sim -80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内^[30, 31]. 两体系下 ΔG^0 范围为 $-22.58 \sim -24.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由此可见物理吸附在吸附过程中起主导作用. 对比两体系下的 $|\Delta G^0|$ 值, 发现 SDBS 存在下 DDT 吸附过程中的 $|\Delta G^0|$ 略有增加, SDBS 的加入可在一定程度上提高 DDT 在沉积物上吸附的驱动力, 促进 DDT 在沉积物上吸附.

表 6 人工海水中 2 种体系下沉积物对 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 吸附的热力学参数
Table 6 Values of thermodynamic parameters for the sorption of p,p' -DDT and o,p' -DDT on sediment in artificial seawater in the absence and presence of SDBS

DDT	T/K	$K_d \times 10^{-3}$	ΔG^0 $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^0 $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^0 $/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	r^2
p,p' -DDT	281	16.12	-22.63	-13.42	32.61	0.990
	288	13.50	-22.77			
	298	11.15	-23.09			
	308	9.733	-23.52			
p,p' -DDT + $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SDBS	281	23.68	-23.53	-19.00	16.38	0.974
	288	21.51	-23.89			
	298	14.77	-23.79			
	308	12.08	-24.07			
o,p' -DDT	281	15.78	-22.58	-16.09	22.91	0.985
	288	12.84	-22.65			
	298	9.996	-22.82			
	308	8.672	-23.22			
o,p' -DDT + $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SDBS	281	32.30	-24.26	-21.18	10.60	0.970
	288	22.83	-24.03			
	298	19.53	-24.48			
	308	13.81	-24.41			

吸附焓变的大小反映吸附过程中各相互作用所伴随的能量变化. 实验中两体系下沉积物对 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 的标准吸附焓变 $\Delta H^0 < 0$, 表明吸附是放热的, 升高温度不利于吸附的进行, SDBS 影响下的 ΔH^0 值更负, 吸附受温度影响更大.

两体系下 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上的吸附过程 $\Delta S^0 > 0$, 即溶剂分子脱附导致的熵增大于 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上的吸附引起的熵减. 相对于 DDT 单一吸附体系, SDBS 存在下的 ΔS^0 更小.

3 结论

(1) 在实验研究的浓度范围内, 沉积物对 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 的吸附动力学曲线均符合伪二级方程, SDBS 和 CTAB 的加入均可促进 DDT 的吸附, 吸附速率随 SDBS 和 CTAB 初始浓度的增加而增大, 且 CTAB 的影响更显著.

(2) 热力学研究表明, p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 在沉积物上的吸附等温线均可用 Freundlich 等温线进行较好地描述, 加入 SDBS 和 CTAB 均有利于

DDT 的吸附, 吸附量随 SDBS 和 CTAB 初始浓度的增加而增大, 其中 CTAB 的影响更为显著. 在 $283 \sim 308 \text{ K}$ 范围内, 较低的温度有利于 DDT 的吸附.

(3) SDBS 的存在使 DDT 在吸附过程中 ΔG^0 、 ΔH^0 的值更负, ΔS^0 的值更小, 该吸附是一个自发的、放热的、熵增加的物理吸附过程.

参考文献:

[1] Wany T Y, Lu Y L, Zhang H, et al. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China [J]. Environment International, 2005, 31(6): 813-821.

[2] 周明莹, 乔向英, 矫国本, 等. 胶州湾河流入海口水中 HCHs、DDTs 含量水平特征 [J]. 海洋水产研究, 2006, 27(4): 60-65.

[3] 陈建芳, 叶欣荣, 周怀阳, 等. 长江口-杭州湾有机污染历史初步研究 BHC 与 DDT 的地层学记录 [J]. 中国环境科学, 1999, 19(3): 206-210.

[4] Bakan G, Ariman S. Persistent organochlorine residues in sediments along the coast of mid-Black Sea region of Turkey [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(11-12): 1031-1039.

[5] 乔敏, 王春霞, 黄圣彪, 等. 太湖梅梁湾沉积物中有机氯农药的残留现状 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 592-595.

[6] 孙剑辉, 王国良, 张干, 等. 黄河表层沉积物中有机氯农药的相关性分析与评价 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(2):

- 342-348.
- [7] 郭志勇, 花修艺, 梁大鹏, 等. 自然水体生物膜、悬浮颗粒物和表层沉积物的轻、重组分对有机氯农药的吸附特征[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(5): 919-926.
- [8] 郭志勇, 董得明, 花修艺, 等. 自然水体中三种固相物质对有机氯农药的吸附作用[J]. 中国科技论文在线, 2009, **4**(5): 313-318.
- [9] 杨志群, 姚焕炬, 任婷, 等. p,p' -DDT 在黄河兰州段沉积物上的吸附/解吸特性及影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(1): 174-179.
- [10] Gao Y Z, Ling W T, Zhu L Z, *et al.* Surfactant-enhanced phytoremediation of soils contaminated with hydrophobic organic contaminants: potential and assessment[J]. *Pedosphere*, 2007, **17**(4): 409-418.
- [11] Zhou W J, Zhu L Z. Influence of surfactant sorption on the removal of phenanthrene from contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **152**(1): 99-105.
- [12] 龚道新, 汪传刚, 胡湘望, 等. 噻吩磺隆在土壤中的吸附及表面活性剂对吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(5): 1689-1693.
- [13] 陈家煌, 李丽. 粘性土颗粒分析技术改进[J]. 合肥工业大学学报, 2003, **26**(2): 311-314.
- [14] Martin D F. *Marine Chemistry*, vol. 1: Analytical methods (2nd ed.) [M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1972. 143-158.
- [15] 刘振宇, 郭会琴, 何欢, 等. 苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1756-1761.
- [16] Nkedi-kizza P, Rao P S C, Hornsby A G. Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils [J]. *Environmental Science and Technology*, 1985, **19**(10): 975-979.
- [17] GB/T 7492-87 气相色谱法测定水中 666、DDT [S].
- [18] Chiou M S, Li H Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **93**(2): 233-248.
- [19] 陈宝樑, 朱利中, 陶澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土壤界面吸附行为的影响[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(1): 1-5.
- [20] Gao B, Wang X R, Zhao J C, *et al.* Sorption and cosorption of organic contaminant on surfactant-modified soils [J]. *Chemosphere*, 2001, **43**(8): 1095-1102.
- [21] Sánchez-Martín M J, Rodríguez-Cruz M S, Sánchez-Camazano M. Study of the desorption of linuron from soils to water enhanced by the addition of an anionic surfactant to soil-water system [J]. *Water Research*, 2003, **37**(13): 3110-3117.
- [22] 区自清, 贾良清, 何耀武, 等. 洗涤剂 LAS 在土壤上吸附性及机理研究[J]. 应用生态学报, 1995, **6**(2): 206-211.
- [23] 张景环, 曾溅辉. 表面活性剂在北京碱性土壤中的吸附行为研究[J]. 环境污染与防治, 2007, **29**(8): 571-574, 582.
- [24] Edwards D A, Luth R G, Liu Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solution [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, **25**(1): 127-133.
- [25] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micell concentration [J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, **23**(7): 832-838.
- [26] Cornelissen G, Van Noort P C M, Parsons J R, *et al.* Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**(2): 454-460.
- [27] Zhao X K, Yang G P, Wu P, *et al.* Study on adsorption of chlorobenzene on marine sediment [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2001, **243**(2): 273-279.
- [28] Li X X, Yang G P, Cao X Y. Sorption behaviors of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) on marine sediments [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2008, **194**(1-4): 23-30.
- [29] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **242**(2): 288-293.
- [30] 余颖, 庄源益, 谷文新, 等. 树脂 NKY 对染料活性艳蓝 KN-R 的吸附特性[J]. 离子交换与吸附, 2000, **16**(5): 432-440.
- [31] Barkat M, Nibou D, Chegrouche S, *et al.* Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, **48**(1): 38-47.