

有机污染物在白洋淀地区水陆交错带 土壤颗粒物上的吸附*

刘季昂 王怡中 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 通过静态吸附实验, 探讨了亲水性的苯酚(Ar-OH)和亲脂性的对氯苯酚(p-chl), 在白洋淀地区水陆交错带——芦苇地中的天然颗粒物上的吸附规律. 对于亲水性有机物, 它在颗粒物上的吸附符合 Langmuir 等温吸附, 平衡浓度 c_e 的对数与吸附率 q 的对数呈直线关系; 而亲脂性有机物的吸附则符合 Linear 吸附关系, 即平衡浓度 c_e 与吸附率 q_1 之间呈直线关系, 且吸附量明显高于亲水性的有机物.

关键词 有机污染物, 颗粒物, 吸附, 白洋淀地区, 水陆交错带土壤.

系统研究各类污染物在水陆交错带颗粒物上的界面作用规律, 将有助于了解这一特定环境的功能效应, 以利于开发利用. 芦苇地做为典型的水陆交错带, 在我国分布广泛, 它对 N、P 及多种金属污染物的截留及去除已经得到广泛的证实^[1,2]. 白洋淀地区受保定工业污染影响, 水中各类有机物污染较为严重^[3], 了解它们在水陆交错带的界面化学行为, 是进一步治理环境的先决条件. 本实验选择 Ar-OH、p-chl 2 种亲水、亲脂类有机污染物, 分别研究它们在水陆交错带颗粒物上的界面化学行为.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

颗粒物选用际头芦苇地天然颗粒物, 风干碎后过筛, 选择粒径 $< 63 \mu\text{m}$ 的颗粒物^[**], 并在 60°C 下进一步烘干, 保存于磨口瓶中. 颗粒物的比表面为 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET 法测定), 经土壤化学分析方法测定有机物含量为 4% ^[4], 其它主要为粘土、金属氧化物及腐殖质.

1.2 实验方法

配制一定浓度的颗粒物溶液, 溶液总量为 100 ml , 实验温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (温度对吸附的影响实验除外), 体系平衡后 pH 为 6 (pH 对吸附的影响实验除外). 吸附平衡后, 测定体系平

衡后 pH 值, 以及溶液中苯酚和氯酚的浓度.

空白实验: 颗粒物空白用不加有机物的颗粒物溶液, 以消除土壤中有机质的溶出对测定的干扰; 有机物空白用不加颗粒物的各浓度 Ar-OH 和 p-chl 溶液以消除 Ar-OH 和 p-chl 的挥发、玻璃仪器的吸附及生物降解对实验结果的影响.

1.3 分析方法

样品中 Ar-OH 浓度, 采用 DU-650 (Backman) 紫外分光光度计, 在 273 nm 波长下直接测定; 样品中 p-chl 浓度经 CH_2Cl_2 萃取后用 HP5890A 气相色谱 FID 检测器外标法以峰面积定量. 反应平衡后体系 pH 值, 用 ISO-pH 计进行测量.

2 实验结果及讨论

2.1 吸附反应平衡时间

配制 $1.06 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $5.31 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $1.06 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Ar-OH 颗粒物溶液; $3.89 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $1.56 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $7.78 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 p-chl 颗粒物溶液, 及它们的空白溶

* 中国科学院重点基金课题

** 陈静升, 王飞越, 陈江麟. 水体软粒物和难降解有机物的特性及控制技术原理研究论文集(第一集), 1994: 29—38
收稿日期: 1995-10-16

液, 在 25℃下, 振荡平衡. 图 1, 2 分别列出了 Ar-OH、p-chl 吸附平衡的结果, 从实验结果可以看出, Ar-OH、p-chl 在颗粒物上的吸附是一个快速过程, 6 h 左右吸附到达平衡.

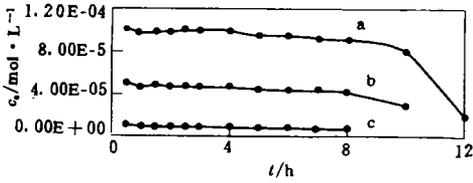


图 1 水中苯酚浓度随时间的变化

- a. 1.06×10^{-4} mol/L
- b. 5.31×10^{-5} mol/L
- c. 1.06×10^{-5} mol/L

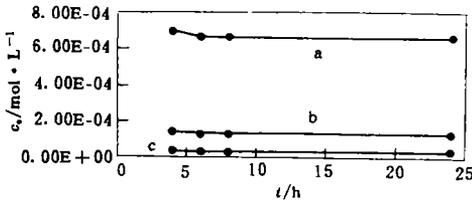


图 2 对氯苯酚吸附反应平衡时间

- a. 7.78×10^{-4} mol/L
- b. 1.56×10^{-4} mol/L
- c. 3.89×10^{-5} mol/L

2.2 pH 对吸附的影响

分别配制不同 pH 值的 5.31×10^{-5} mol/L Ar-OH 及 1.56×10^{-4} mol/L p-chl 溶液, 经 6 h 吸附平衡后, 测定溶液中 Ar-OH 及 p-chl 的浓度变化.

从图 3 结果可以看出, Ar-OH 的吸附率受 pH 值的变化影响较大, 当 pH 值 > 8 时, Ar-OH 的吸附明显减弱, pH > 10, Ar-OH 的吸附极弱, 从 Ar-OH 的 pka 数值得知, pH > 10 时

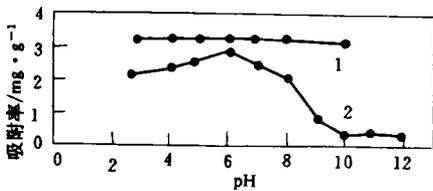


图 3 pH 对吸附率的影响

- 1. 对氯苯酚吸附率曲线
- 2. 苯酚吸附率曲线

Ar-OH 几乎全部转化为 Ar-O⁻形式.

Ar-O⁻ 与 Ar-OH 比较具有更强的亲水性, 它可与颗粒物表面上的 H⁺ 或其它阳离子形成表面络合物. 当溶液 pH > 10 后, 颗粒物表面将以 OH⁻ 为主, 并且 Ar-OH 也解离成 Ar-O⁻ 和 H⁺, Ar-O⁻ 与表面负电荷形成相斥的作用力, 造成 Ar-O⁻ 在颗粒物上的吸附减少. 另外, 当体系碱性较强时, 颗粒物中对有机物吸附起主要作用的腐殖质, 会转化成水溶性的盐而进入水相, 随 pH 值的升高溶出量增大, 因而也将导致 Ar-OH 吸附量减小. 当体系 pH < 6 时, 苯酚吸附量略有下降趋势, 其原因可能是随 pH 值降低, 颗粒物表面 H⁺ 的密度逐渐增加, 而 Ar-O⁻ 的浓度却逐渐降低, Ar-OH 的浓度会逐渐增加, 这可能是导致体系 pH 值降低, Ar-OH 吸附量减少的原因.

从氯酚的吸附实验可以看出, 在 pH 3-10 范围内, p-chl 吸附量随 pH 的变化较小, 但它的吸附率却明显高于 Ar-OH 的吸附率. 当 pH 值大于 8 以后, p-chl 的吸附率才稍有下降. 其原因可能是由于颗粒物上有机物的溶出, 从而减少了 p-chl 的吸附.

以上实验结果说明, 亲水性苯酚的吸附行为为受 pH 影响显著, 而亲脂性氯酚的吸附与 pH 关系不大. 由此说明, 2 类化合物在颗粒物上的吸附过程, 属于截然不同的模式.

2.3 吸附剂浓度对吸附作用的影响

图 4、图 5 分别为颗粒物浓度对 Ar-OH 和 p-chl 的吸附量及吸附率的影响. 可以看出, 随着颗粒物浓度增加, Ar-OH 和 p-chl 的吸附量增加而吸附率却下降.

对于 Ar-OH, 颗粒物浓度的增加, 使得总的吸附位增加, 从而导致了吸附量的增加; 同时颗粒物浓度的增加, 颗粒物之间对有机物的竞争吸附, 从而导致了每单位重量颗粒物上的吸附量降低^[6].

对于 p-chl, 可以将颗粒物看作有机相, p-chl 的吸附看作有机相与水相之间的分配作用, 故增加颗粒物的浓度相当于增加了有机相与水相的比值, 氯酚在颗粒物上的吸附量必然增加^[7]. 同时由于有机相体积的增加, 使得其在有

机相中的浓度相应降低^[8].

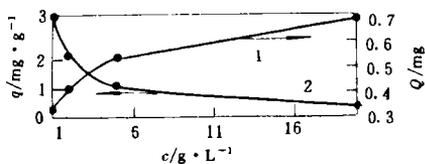


图 4 颗粒物浓度对 Ar-OH 吸附的影响
1. 吸附量曲线 2. 吸附率曲线

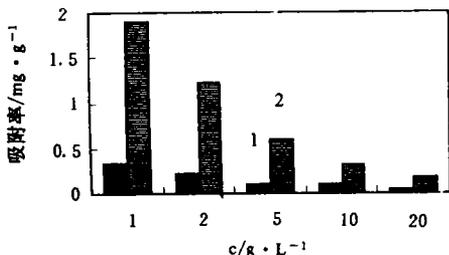


图 5 颗粒物浓度对苯酚及对氯苯酚吸附的影响
1. 苯酚吸附率 2. 对氯苯酚吸附率

2.4 Ar-OH 和 p-chl 在颗粒物上的等温吸附

图 6、7 为不同浓度的 Ar-OH、p-chl 在 25℃、pH6 条件下的等温吸附曲线。

对于 Ar-OH，它在颗粒物上的吸附，符合 Langmuir 等温吸附方式。

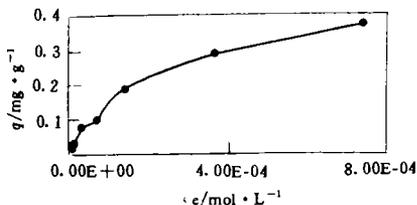


图 6 苯酚的等温吸附曲线

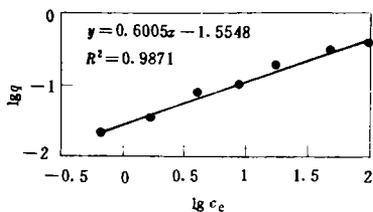


图 7 苯酚的 lgc_e - lgq 关系

从 c_e - q 曲线可以判断出吸附率与平衡浓度之间呈指数关系：

$$q = K_d c_e^\beta \tag{1}$$

其中， q 为平衡时 Ar-OH 在颗粒物上的吸附率 (mg/g)； c_e 为平衡时水相中 Ar-OH 的浓度 (mol/L)； K_d 为吸附常数； β 为指数项常数。若以 lgq 对 lgc_e 作图，如图 7，则可得到一直线，并求出其 $K_d = 2.79 \times 10^{-2}$ ， $\beta = 0.601$ ， $R = 0.994$ ($n=7$)。将以上参数代入 Ar-OH 的等温吸附方程，即可得到 Ar-OH 在此 pH 及温度条件下的 Ar-OH 吸附等温式为：

$$q = 2.79 \times 10^{-2} \times c_e^{0.601} \tag{2}$$

而 p-chl 的等温吸附线(图 8)表示， q_1 与 c_{e1} 之间是线性关系：

$$q_1 = K_{d1} \times c_{e1} \tag{3}$$

其中 q_1 为平衡时 p-chl 在颗粒物上的吸附率 (mg/g)； c_{e1} 为平衡时水相中 p-chl 的浓度 (mol/L)； K_{d1} 为吸附常数；对 p-chl 的等温吸附曲线进行线性回归处理，可以求出 $K_{d1} = 0.187$ ， $R = 0.998$ ($n=13$)，将所求得的常数代入 p-chl 的等温吸附方程，即可得到此 pH 及温度条件下的 p-chl 等温吸附式：

$$q_1 = 1.87 \times 10^{-1} \times c_{e1} \tag{4}$$

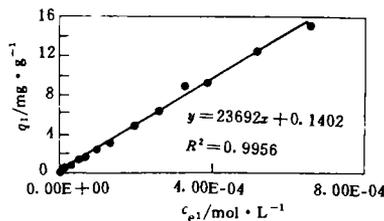


图 8 对氯苯酚等温吸附线

方程(2)，(4)分别为苯酚和氯酚的等温吸附式，代表了 2 类化合物在颗粒物上的不同吸附行为。假设水中的 Ar-OH、p-chl 的平衡浓度为 1.0、2.0、3.0、10.0 mg/L，利用以上公式可以计算出 Ar-OH、p-chl 在颗粒物上的吸附率，如表 1。

从以上结果可以看出，等温吸附式从某种角度反映了不同类型的有机物在水及颗粒物上的分配规律。亲水性化合物在水中的溶解度大，而亲脂性化合物在颗粒物上的吸附量大。环境中有毒有害污染物中，绝大多数具有亲脂性结构，虽然这类化合物在水环境中溶解度较小，

但在土壤颗粒物和水体沉积物中, 吸附、富集作用是不可忽略的, 它将直接危害水生生物的生存, 并通过生物链传递作用, 影响人类健康.

表 1 Ar-OH、p-chl 在颗粒物上
吸附率的理论值的比较

平衡浓度 /mol · L ⁻¹	Ar-OH q/g · g ⁻¹	p-chl q ₁ '/g · g ⁻¹	q ₁ /q
1.0	2.79 × 10 ⁻²	1.87 × 10 ⁻¹	6.7
2.0	4.23 × 10 ⁻²	3.74 × 10 ⁻¹	8.8
3.0	5.40 × 10 ⁻²	5.61 × 10 ⁻¹	10.4
10.0	1.11 × 10 ⁻²	1.87	16.8

表 1 的结果是利用 2 类化合物的不同吸附等温式, 计算出在设定的浓度变化过程中, 分别比较 2 类化合物在颗粒物上的浓度. 可以看出随着有机物浓度增大, 亲脂类有机物在颗粒物上的富集比亲水性有机物大得多. 与以前的分析实验现象一致, 在沉渣泛起的水质中, 难溶性有机物种类及浓度均比清水情况高^[3].

3 结论

(1) Ar-OH 和 p-chl 在结构上虽相近, 但它们物化性质上的不同, 导致了它们在水陆交错带颗粒物上吸附行为的差异.

(2) Ar-OH 在颗粒物上的吸附, 属于化学吸附, 即颗粒物的表面电荷与吸附质离子形成

表面络合物, 体系的 pH 值对吸附结果起决定作用.

(3) p-chl 在颗粒物上的吸附属于物理吸附, 吸附率随 p-chl 浓度变化不大, 且 pH 影响也不大.

(4) 颗粒物对亲脂性的 p-chl 的吸附大于亲水性的 Ar-OH, 因此, 亲脂性有机物污染物更易被颗粒物富集.

(5) 白洋淀地区水陆交错带, 对亲脂性的有机污染物能起到截留的作用, 对污水的净化将有一定积极效果.

参 考 文 献

- 1 Naiman R J H, Decamps and Fournier F. MAB digest 4. The role of land/inland water ecotones in landscape management and restoration; a proposal for collaborative research. Paris: UNESCO, Edition, 1, 1989; 1
- 2 Blum D J W, Suffet I H. Adsorpt. Sci. Technol., 1991, 8 (3): 153—156
- 3 王怡中, 刘季昂等. 环境化学, 1995, 14(5): 442—448
- 4 汤鸿霄, 薛含斌, 田宝珍等. 环境科学学报. 1982, 2: 279—292
- 5 美国公共卫生协会编, 宋仁元译. 水和废水标准检测法. 第十五版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 467—480
- 6 栾兆坤, 汤鸿霄. 环境化学, 1993, 12(5): 356
- 7 Ward T M and Holly K. J. Colloid Inter. Sci., 1966, 22: 221
- 8 Dentel S K et al. Wat. Res., 1995, 29(5): 1273

欢迎订阅《环境科学文摘》

《环境科学文摘》是国家环保局主管, 由中国环境科学研究院主办的国内唯一的环境科学文献资料的检索刊物(1982年创刊). 在第五届全国科技文献检索期刊评比中获一等奖. 本刊报导国内外多种期刊中有关环境科学的最新文献资料, 可及时向读者提供环境科学发展的新动向. 主要内容有: 环境科学基础理论、环境保护管理、环境污染及其防治、三废处理与综合利用、环境质量评价与环境监测等. 本刊是环保部门的领导干部, 管理人员, 科研、设计、生产企业及大专院校等广大环保工作者必不可少

的参考资料, 是各级科技图书馆、资料室必备的检索工具. 为方便读者查询, 本刊于年末第六期刊登本年度的主题索引. 本刊为双月刊, 全国各地邮局发行, 邮发代 2-620. 单位或个人可到当地邮局订阅, 也可直接向编辑部订阅. 本刊还同时发行以磁盘为载体的《环境科学文摘》. 欢迎订阅.

编辑部地址: 北京安外北苑中国环科院信息所

邮编: 100012

联系人: 张维利 电话: 64232255 转 465

organic substances, 23 organic substances were studied with this PCD test, and their indexes of biodegradation were calculated. A classification of biodegradability of the organic substances according to the indexes of biodegradation was suggested.

Key words: organic compounds, biodegradation, production of carbon dioxide.

Comparison of Biodegradability of Aromatic Hydrocarbons by Mixed Bacteria from Different Sources. Zhao Lihui et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 15–18

The biodegradability of benzene, toluene, ethylbenzene, o-, m- and p-xylene by mixed cultures enriched from two activated sludges was studied. The sludges were obtained from two wastewater treatment plants receiving municipal and petrochemical wastewater respectively. The different of biodegradability represented on the lag time, the degraded ratio and the biodegradable degree in both cultures under the same biotest condition with different tested compounds concentration were discussed. The results indicated that the six tested compounds can be biodegraded in different degree in both cultures. The special bacteria for degradation o-, m- and p-xylene were separated from enriched activated sludge of the petrochemical wastewater treatment plant, and the ratio of degradation of three xylenes could reach a hundred percent. The degradable order of the six tested compounds in both culture was ranked according to the rate of degradation.

Key words: biodegradability, aromatic hydrocarbons, active sludge, bacteria.

Adsorption of Organic Pollutants on Particles of Land/Inland Ecotones in Bai Yang Dian Area.

Liu Jiang, Wang Yizhong and Tang Hongxiao (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 19–22

The adsorption rule of solvophobic phenol and hydrophobic p-chlorophenol in Bai Yang Dian land/inland ecotones was studied by using batch equilibrium method. For solvophobic organics, the adsorption rules follow the Langmuir type equation, and there is a linear relationship between the logarithm of equilibrium concentration

c_e and adsorption coefficient q ; but for hydrophobic organics, the relationship between equilibrium concentration c_e and adsorption coefficient q_1 follows the Linear-type equation, and adsorption amount is higher than that the hydrophobic organic does.

Key words: organic pollutants, particles, adsorption, Bai Yang Dian area, soil of land/inland ecotones.

The Correlation between Selenate Reduction and Nitrate Denitrification in Soil. Piao Hechun et al. (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 23–26

In order to investigate the correlation between selenate reduction and nitrate denitrification, a series of related experiments were carried out in different soil-water systems, in which a given amounts of KNO_3 and Na_2SeO_4 solution were added, and the transformation processes of chemical speciation of selenate and nitrate were studied. The results indicated that the processes of selenate reduction and nitrate denitrification are identical in temporal and spatial changes, and the transformation of their chemical speciation relates not only to a kind of organic carbon compounds and temperature, but also closely to action of nitrate reductase.

Key words: selenate, nitrate, denitrification, nitrate reductase, organic carbon compounds.

Investigation on the Removal of NO and NO_x from Flue Gas Using a Pulsed Corona Discharge Accounting for Flyash and Humidity Effects.

Zhao Zhibin et al. (Institute of Electrostatic and Specific Power Generator, Dalian University of Technology, Dalian 116024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 27–30

The removal of NO and NO_x from flue gas was investigated experimentally using a pulsed corona discharge. The results showed that flyash in flue gas not only removes NO and NO_x about 2%–4% by adsorption, but restrains the pulsed corona discharge and induces a trend of the decreasing removal efficiency of NO and NO_x. Increasing the content of H₂O in flue gas enhances the chemical adsorption of flyash particle surface and when the water vapor content of 15% (V/V) of flue gas and energy consumption of 3 Wh/Nm³ removal efficiency for NO and NO_x were raised to 5%–