

多环芳烃在全土及其碱提残余物上的吸附行为*

袁慧诗 潘波 刘文新** 张先明 张彦旭 肖扬 戴瀚程 陶澍

(北京大学环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京, 100871)

摘 要 以菲和芘为代表性化合物, 采用 8 种有机质含量不同的天然全土样品及其碱提残余物进行吸附实验, 并利用不同吸附模型进行数据拟合, 藉以探讨有机质含量对土壤吸附行为的影响. 结果表明, Freundlich 吸附模型的非线性指数 n 都小于 1, 显示全土和碱提残余物在多环芳烃的吸附过程中表现出非线性特征. 菲和芘的吸附行为随土壤有机质含量不同而变化, 碱提残余物的吸附能力强于全土, 两者吸附行为的差异主要归因于土壤有机质含量和性状的区别.

关键词 全土, 碱提残余物, 土壤有机质, 多环芳烃, 非线性吸附.

土壤吸附有机污染物呈现非线性特征, 土壤有机质在吸附过程中发挥主导作用, 其异质性是非线性行为的主要原因. 目前, 有关土壤有机质异质性对其吸附特性影响的研究, 大多是将土壤中的各种组份提取后, 分别进行吸附实验, 普遍的结果表现为: 吸附的非线性强度按溶解态腐殖酸、颗粒态腐殖酸、全土、碱提残余物 (通常包括胡敏素和少量碳黑) 的顺序增加. 此外, 利用人工配制不同有机质含量的有机-无机复合体的研究表明, 有机质在复合体中的含量不同, 直接影响到土壤的非线性吸附特征^[1], 原因可能在于有机质在无机矿物颗粒上的组织方式不同, 而人工配制的复合体与天然土壤的实际情况通常差别较大.

本文对 8 种天然土样及其碱提残余物开展多环芳烃吸附行为的研究, 利用多种吸附模型进行数据分析, 研究自然条件下有机质含量对土壤吸附特性的影响, 阐述土壤有机质的组织方式和吸附机理.

1 材料和方法

1.1 吸附剂的制备

8 种天然土壤采自北京十三陵水库周围的背景样点, 样品除去杂物后, 经 2mm 筛分. 实验中采用两种吸附剂: 一种是经筛选并保持一定湿度, 常温避光保存的土样, 称为全土; 另一种是用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合溶液对土壤进行碱提 ($m : V = 1 : 50$) 12h, 以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 10min, 弃去上清液, 提取过程重复 3 次, 然后加入蒸馏水摇匀、离心、弃去上清液, 直至上清液的 pH 值接近中性. 采用常规方法测定土壤的 pH 值、含水率、粒度分布等理化性质, 结果参见表 1.

表 1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil samples

| 土样 | pH 值 | 全土 TOC ¹⁾ (%) | 碱提残余物 TOC ²⁾ (%) | 含水率 (%) | 粘土 (<0.002mm) (%) | 粉砂(0.002—0.02mm) (%) | 细砂(0.02—0.2mm) (%) | 粗砂(>0.2mm) (%) |
|----|------|-----------------------------|--------------------------------|------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | 5.7 | 0.38 | 0 | 14 | 3.3 | 26.5 | 36.6 | 33.6 |
| 2 | 7.8 | 0.70 | 0.38 | 9 | 2.6 | 30.0 | 67.4 | 0.0 |
| 3 | 6.1 | 1.15 | 0.53 | 12 | 3.0 | 30.9 | 62.7 | 3.4 |
| 4 | 7.4 | 2.86 | 1.31 | 19 | 2.8 | 32.3 | 62.9 | 2.0 |
| 5 | 7.6 | 2.89 | 1.73 | 22 | 2.8 | 34.4 | 58.1 | 4.7 |
| 6 | 7.5 | 4.42 | 3.72 | 23 | 2.2 | 47.4 | 43.9 | 6.5 |
| 7 | 6.4 | 4.53 | 2.56 | 28 | 2.1 | 48.0 | 43.2 | 6.7 |
| 8 | 7.1 | 7.90 | 4.55 | 27 | 2.6 | 34.6 | 57.0 | 5.8 |

1) 由总有机碳分析仪 (TOC 5000, Shimadzu) 测定, 2) 为有机碳含量占全土重量的百分数.

2005 年 6 月 1 日收稿.

* 国家自然科学基金 (No. 2003CB415004, No. 2002CB410810), 国家自然科学基金 (No. 40332015, No. 40021101), 北京大学 "JUN 政基金", 北京大学 "校长基金" 资助项目. ** 通讯联系人, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

1.2 吸附实验

将菲或芘(分析纯)在甲醇中配制成 $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 储备液, 然后在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HgCl}_2$ 的混合溶液中逐级稀释为在对数坐标上均匀分布的 8 个浓度系列, 菲的浓度范围约为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} - 500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 芘约为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} - 30 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 每个浓度点至少包括两个重复. 在 10ml 离心管中加入 0.02g 至 0.2g 的固相吸附剂和 10ml 菲或芘溶液, 封口后摇匀, 吸附期间每隔 8h 在混合器(Glas-Col lab rotator, RD9924CE)的垂直平面上以 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速混合 1h. 平衡 48 h 后, 以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 10min (Anke TDL 80-2B), 取上清液加入 5ml 正己烷萃取. 最后, 利用荧光分光光度计(Hitachi, F-2500)测定菲和芘的浓度. 以上各项操作均在室温条件下进行.

1.3 数据处理

根据 Freundlich 模型: $K_F = S/C_w^n$, K_F 受参数 n 的影响, n 值不同, K_F 的量纲也不同, 因而结果无法进行比较. 为此, Carmo 等人提出校正的 Freundlich 模型^[2]:

$$S = K_F \times (C_w/C_{\text{scf}})^n \quad (1)$$

式中, C_{scf} 代表超冷溶液中有机的溶解度, 菲的 C_{scf} 为 $5.973 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 芘为 $2.166 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, K_F 为吸附系数, n 是非线性指数, 用以指示吸附等温线的非线性特征: $n < 1$ 代表非线性吸附等温线, $n = 1$ 则为线性吸附等温线. 由此得到的 K_F 没有量纲, 不受 n 值影响, 也便于比较.

对数形式为: $\lg S = \lg K_F + n \lg(C_w/C_{\text{scf}})$.

线性模型的计算公式为:

$$S = K_d \times C_w \quad (2)$$

式中, S 和 C_w 分别代表平衡条件下固相和液相中吸附质的浓度, 单位分别为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, K_d 为平衡分配系数, 单位 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$. 利用液相浓度和固相浓度可拟合得到 K_d .

本文采用线性模型、Freundlich 校正模型以及引伸得到的不同平衡浓度下 K_d 单点算法进行数据的对比分析.

首先对实验数据按校正的 Freundlich 模型进行拟合, 得到 K_F 和 n 值, 然后计算在某一液相浓度 C_w 下的 K_d 值: $K_d = S/C_w = K_F \times C_w^{n-1} \times C_{\text{scf}}^{-n}$ ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)^[3,4]. 利用文献中常用的 3 个平衡浓度下 ($C_w/S_w = 0.001, 0.01$ 和 0.1 , S_w 为菲或芘在水中的溶解度, 菲为 $1.290 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 芘为 $0.134 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$) 计算相应的 K_d .

2 结果与讨论

2.1 线性模型和校正 Freundlich 模型的拟合结果

依据线性模型拟合的结果(表 2), 芘的平衡分配系数 K_d 比菲大, 说明实验土样对芘的吸附能力强于菲, 这与芘和菲自身的理化性质有关. 就吸附剂而言, 全土的 K_d 大于碱提残余物, 由于碱提过程会在一定程度上减少土样中有机质的含量, 故平衡时, 碱提残余物吸附芘和菲的量会比全土要少, 其相间平衡分配系数 K_d 也小于全土.

另一方面, 校正 Freundlich 模型的拟合结果显示, 全土对多环芳烃的吸附容量(可由 K_F 表征)比碱提残余物要大; 同一土样对菲的吸附容量高于芘(表 2). 不过, 其它研究曾观察到土壤对菲的吸附容量小于芘^[6]. 这一情况说明, 土壤的吸附特性更多地与土壤本身的某些理化性质有关, 而与吸附质性质的关系较弱.

菲和芘在全土和碱提残余物中的线性吸附系数 K_d 都有一个数量级以上的变化. 由表 2 可见, K_d 与 TOC 呈现良好的线性关系, TOC 对 K_d 变化的解释达 81% 以上. 这表明在有机污染物土壤的吸附过程中, 土壤有机质发挥主要作用. 从而可以对吸附系数 K_d 进行有机碳的标准化, 即: $K_{\text{oc}} = K_d/\text{TOC}$. 与 K_d 的情形相似, 芘的 K_{oc} 值大于菲的 K_{oc} 值. 另据文献报道, 菲的 $\lg K_{\text{oc}}$ 为 4.311 ± 0.490 , 芘的 $\lg K_{\text{oc}}$ 为 4.840 ± 0.627 ^[5]. 本研究得到菲的 $\lg K_{\text{oc}}$ 值分别为 4.04(全土)和 3.87(碱提残余物), 芘的 $\lg K_{\text{oc}}$ 分别为 4.50(全土)和 4.61(碱提残余物), 均位于上述范围之内.

表 2 线性模型与校正 Freundlich 吸附模型的拟合结果

Table 2 Fitting results using linear model and Freundlich model

| 土样 | 碱提残余物 | | | | | 全土 | | | | | |
|---|-------|--------|------------------|-----------|-------|---|--------|------------------|-----------|-------|-------|
| | 线性模型 | | 校正 Freundlich 模型 | | | 线性模型 | | 校正 Freundlich 模型 | | | |
| | K_d | r^2 | n | $\lg K_F$ | r^2 | K_d | r^2 | n | $\lg K_F$ | r^2 | |
| 菲 | 1 | 38.8 | 0.966 | 0.83 | 5.02 | 0.951 | 51.2 | 0.975 | 0.80 | 5.18 | 0.999 |
| | 2 | 49.7 | 0.998 | 0.93 | 5.35 | 0.990 | 71.8 | 0.910 | 0.79 | 5.34 | 0.992 |
| | 3 | 80.9 | 0.972 | 0.74 | 5.28 | 0.988 | 112.9 | 0.950 | 0.79 | 5.46 | 0.978 |
| | 4 | 126.2 | 0.829 | 0.63 | 5.34 | 0.997 | 275.4 | 0.917 | 0.71 | 5.68 | 0.995 |
| | 5 | 136.8 | 0.867 | 0.69 | 5.45 | 0.994 | 265.4 | 0.946 | 0.73 | 5.68 | 0.999 |
| | 6 | 181.4 | 0.913 | 0.72 | 5.60 | 0.995 | 336.3 | 0.967 | 0.76 | 5.80 | 0.996 |
| | 7 | 207.9 | 0.954 | 0.71 | 5.62 | 0.998 | 524.2 | 0.977 | 0.79 | 6.05 | 0.991 |
| | 8 | 381.1 | 0.755 | 0.67 | 5.86 | 0.988 | 964.6 | 0.960 | 0.75 | 6.18 | 0.994 |
| $K_d = 10^{3.78} \text{TOC}, r^2 = 0.817$ | | | | | | $K_d = 10^{4.04} \text{TOC}, r^2 = 0.943$ | | | | | |
| 苾 | 1 | 184.1 | 0.981 | 0.71 | 4.84 | 0.971 | 187.0 | 0.925 | 0.68 | 4.85 | 0.979 |
| | 2 | 139.2 | 0.877 | 0.77 | 4.91 | 0.986 | 260.5 | 0.976 | 0.76 | 5.08 | 0.948 |
| | 3 | 282.7 | 0.806 | 0.64 | 4.92 | 0.996 | 357.8 | 0.860 | 0.69 | 5.15 | 0.996 |
| | 4 | 590.2 | 0.811 | 0.58 | 5.03 | 0.987 | 1301.7 | 0.919 | 0.68 | 5.54 | 0.929 |
| | 5 | 909.4 | 0.965 | 0.60 | 5.10 | 0.993 | 470.6 | 0.855 | 0.61 | 5.29 | 0.970 |
| | 6 | 1060.2 | 0.920 | 0.73 | 5.59 | 0.998 | 921.7 | 0.969 | 0.74 | 5.6 | 0.934 |
| | 7 | 741.4 | 0.881 | 0.69 | 5.42 | 0.986 | 1763.1 | 0.974 | 0.72 | 5.79 | 0.997 |
| | 8 | 2329.1 | 0.830 | 0.68 | 5.79 | 0.988 | 2619.6 | 0.939 | 0.77 | 6.08 | 0.983 |
| $K_d = 10^{4.61} \text{TOC}, r^2 = 0.825$ | | | | | | $K_d = 10^{4.50} \text{TOC}, r^2 = 0.864$ | | | | | |

此外，根据实验数据，所有吸附曲线的非线性指数 n 都小于 1（表 2），说明菲和苾在全土及碱提残余物上的吸附过程普遍表现出非线性。对于人工合成土壤，Murphy 等人曾报道 Freundlich 模型拟合的 n 值会随土壤有机质含量升高而升高^[1]，但本研究中没有观察到这种关系，可能源于天然土壤中有机质与矿物颗粒之间存在复杂的结构和组织方式等因素。

为比较不同土样的吸附特性，本文进一步考察各土样的 n 值之比与土壤有机质含量的关系，令 $n' = n_{\text{碱提残余物}}/n_{\text{全土}}$ ， $n'' = n_{\text{苾}}/n_{\text{菲}}$ ，利用 n' 和 n'' 与土样有机质含量作图，结果参见图 1。

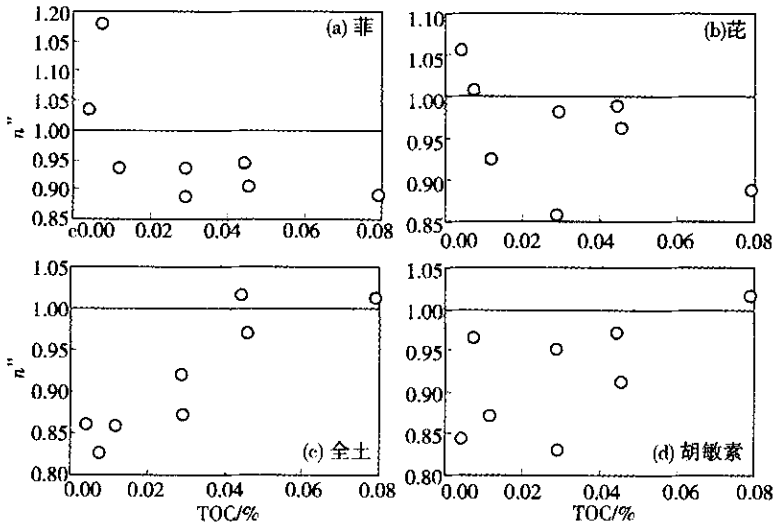


图 1 参数的 n 值与土壤有机质含量的关系

Fig. 1 Relationship between ratios of n and TOC in the soil samples

由图 1(a)和(b)，对于有机质含量较高的 6 个土样， $n' < 1$ ，碱提残余物的 n 值均低于全土的 n 值，这与文献报道的碱提残余物吸附行为的非线性强于全土相一致，体现出全土和碱提残余物是土壤

对有机污染物非线性吸附行为的关键控制因素. 对于有机质含量较低的两个土样, 其碱提残余物的 n 值大于全土, 这可能与有机质含量过低有关, 尤其是 1 号土样基本不含碱提残余物组份 (参见表 1). 由于碱提过程将土壤的富里酸和胡敏酸提取后, 剩余的碱提残余物组份如果过少甚至没有, 土壤颗粒中的无机矿物对有机污染物的吸附会占据主导地位, 而无机矿物对有机污染物的吸附主要表现为线性特征, 即碱提后参数 n 值反而增大, 致使有机质含量较低的两个土样出现相反的情况. 至于土壤有机质含量低至何种程度才会出现上述现象, 还有待深入研究. 从图 1(c) 和 1(d) 可以看出, 大多数 $n < 1$, 即苾的 n 值普遍小于菲, 这与文献报道的结果相一致^[6], 而当有机质含量较高时, 菲和苾的差别变得不明显, 原因尚不清楚.

2.2 不同平衡浓度下 K_d 单点计算法

依据 K_d 单点计算法, 吸附曲线上各点的斜率 (即 K_d) 并不相同, 体现出吸附等温线的非线性. 三种平衡浓度下的 K_d 再经有机碳含量标准化后, 得到 K_{oc} 值, 如图 2 中直线的斜率所示.

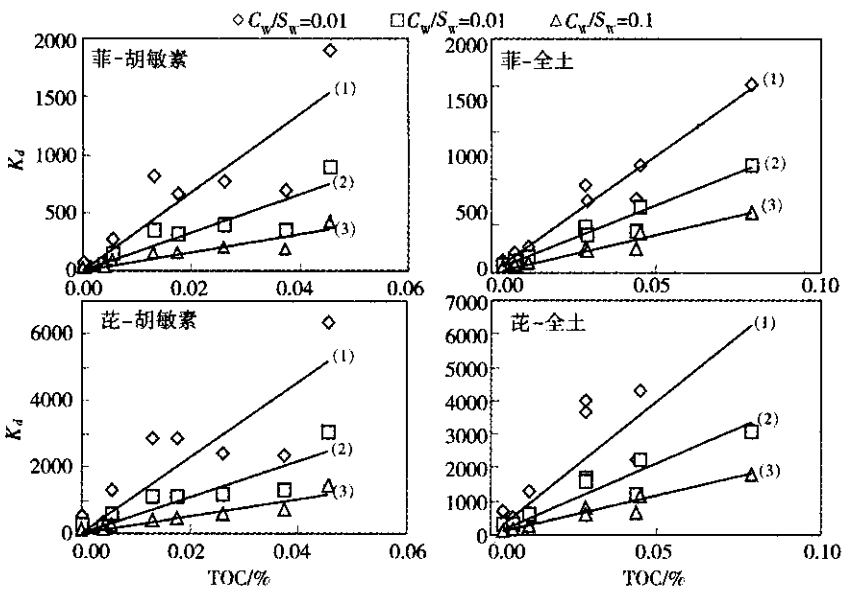


图 2 不同平衡浓度下 K_d 单点计算法拟合得到的 K_{oc}

| | | | | | |
|---|-----------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|---------------|
| 菲-胡敏素: (1) $K_d = 10^{4.53} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.737$; | (2) $K_d = 10^{4.22} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.781$; | (3) $K_d = 10^{3.90} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.807$ |
| 菲-全土: (1) $K_d = 10^{4.39} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.941$; | (2) $K_d = 10^{4.15} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.951$; | (3) $K_d = 10^{3.91} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.946$ |
| 苾-胡敏素: (1) $K_d = 10^{5.06} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.656$; | (2) $K_d = 10^{4.74} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.776$; | (3) $K_d = 10^{4.42} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.850$ |
| 苾-全土: (1) $K_d = 10^{4.90} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.633$; | (2) $K_d = 10^{4.63} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.837$; | (3) $K_d = 10^{4.36} \text{TOC}$ | $r^2 = 0.992$ |

Fig. 2 K_{oc} values fitted by single-point approach for K_d under different equilibrium concentrations

由图 2 可以看出, K_{oc} 的总体变化趋势是碱提残余物大于全土, 苾大于菲; 而且这种差异分别按 (C_w/S_w) 0.001, 0.01, 0.1 的顺序减小, 并与有关文献的结果相似^[4]. 一般而言, 碱提残余物是与无机矿物紧密结合的有机质组份^[7], 主要分布在土壤颗粒的内层, 结构较为紧凑, 相对土壤颗粒外层的有机质而言, 其中高比表面积的碳质有机物 (HSACM) 含量更高, 这些表面积巨大的物质使得碱提残余物对有机污染物拥有更大的吸附位点容量和更强的亲和性, 表现为其 K_{oc} 值通常大于全土.

3 结论

(1) 对吸附实验数据的 Freundlich 模型拟合结果表明, 所有吸附曲线的非线性指数 n 都小于 1, 表明菲和苾在全土和碱提残余物上的吸附过程普遍表现出非线性特征.

(2) 通过比较 8 种有机质含量不同的土样, 表征土壤吸附特性的参数 (如 K_d, n) 与土壤有机质含

量密切相关, 显示土壤有机质是描述土壤对憎水性有机污染物吸附能力的重要指标.

(3) 碱提后得到的碱提残余物组份与原土的吸附行为存在较大差异, 碱提残余物普遍表现出更强的非线性特征, 说明土壤有机质具有高度不均一性.

参 考 文 献

- [1] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, Influence of Mineral - Bound Humic Substances on the Sorption of Hydrophobic Organic Compounds [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24** (10) : 1507—1516
- [2] 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
- [3] Chen Z, Xing B, McGill W B, A Unified Sorption Variable for Environmental Application of the Freundlich Equation [J]. *J. Environ. Qual.*, 1999, **28** (5) : 1422—1428
- [4] 陈迪云, 黄伟林, 不同土壤有机质组份对憎水有机物的吸附机理研究 [J]. *地球化学*, 2003, **32** (4) : 368—374
- [5] Mackay D, Shiu W, Ma K, Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume V, Pesticide Chemicals [M]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1997
- [6] 周岩梅, 刘瑞霞, 汤鸿霄, 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究 [J]. *环境科学学报*, 2003, **23** (2) : 216—223
- [7] Rice J A, Humin [J]. *Soil Sci.*, 2001, **166** (11) : 848—857

SORPTION BEHAVIOURS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS ON WHOLE SOIL AND HUMIN FRACTION

YUAN Hui-shi PAN Bo LIU Wen-xin ZHANG Xian-ming ZHANG Yan-xu XIAO Yang
DAI Han-cheng TAO Shu

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China)

ABSTRACT

Using Phenanthrene and pyrene as the model compounds, the sorption experiments by eight whole soil samples with different organic carbon contents and the corresponding humin fractions were performed. Different sorption models were employed to fit the experimental data for studying the influence of organic carbon content on soil sorption behaviours. The results demonstrated that, all values of the nonlinearity index n in Freundlich model were lower than 1, indicating the nonlinear properties of sorption procedures of the whole soils and residues after alkaline extraction. Sorption characteristics of phenanthrene and pyrene were dependent on the levels of soil organic matters, and the sorption capacities of residual fractions, normalized by organic carbon content, were higher than those of whole soils, and the different sorption behaviours were mainly due to the differences in contents and nature of soil organic matters.

Keywords: whole soil, residues after alkaline extraction, soil organic carbons, phenanthrene, pyrene, nonlinearity.