

# 天然土壤对菲吸附行为的动态变化

张彦旭, 潘波, 刘文新, 戴瀚程, 肖扬, 张先明, 袁慧诗, 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:** 选择 8 种有机质含量各异的土壤, 考察其对菲吸附行为的动态变化特征, 并利用 Freundlich 模型描述 1、48 和 720 h 条件下菲的相分配关系。结果表明, 在不同接触时间条件下, Freundlich 吸附系数  $K_F$  与土壤有机质含量呈显著的线性关系, 8 种土样吸附行为的非线性指数  $n$  随时间逐渐减小, 经土壤有机碳含量校正的单元  $K_{oc}^*$  值也随时间上升。这些结果指示土壤有机质是有机污染物土壤吸附的主要汇, 土壤有机质吸附位点的位能表现为非均匀分布, 颗粒内部有机质吸附位点的容量更大。此外, 利用差减方式得到吸附过程后段的相分配关系的非线性明显强于吸附过程前段, 说明慢吸附阶段中结构致密的土壤有机质组分的影响更趋强烈, 疏水性有机污染物在致密有机质组份中的扩散过程很可能是慢反应发生的主要原因。

**关键词:** 菲; 土壤有机质; 非线性吸附; 动态变化

**中图分类号:** X53    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-2043(2006)03-0699-05

## Dynamics of Sorption Behaviors of Phenanthrene on Natural Soils

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

(College of Environment Science, Beijing University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The time-dependent sorption behaviors of phenanthrene on 8 soils with different organic carbon contents were investigated, and the phase distribution relationships at different contacting time of 1 h, 48 h and 720 h were described using Freundlich equation. The experimental data demonstrated that, at different contacting time studied, a significantly linear correlation occurred between the values of the sorption capacity  $K_F$  and the soil organic carbon contents, the nonlinearity index  $n$  gradually decreased, whereas the organic carbon content normalized single-point  $K_{oc}^*$  values increased for all the soil samples. These results indicate that soil organic matters are the main sink of organic contaminants in soil, and the potential energy of sorption sites in soil organic matters is heterogeneously distributed, and the site capacity of the organic matters inside the soil particles is larger than that outside the soil particles. In addition, by subtracting approach to sorption isotherms, the phase distribution nonlinearity of the slow sorption in the latter section of sorption procedure was significantly higher than that of the fast sorption in the former section of the sorption procedure, which implies that the influence of the condensed organic carbon fractions is much stronger in the slow sorption section, and the diffusion of hydrophobic organic compounds in the condensed organic carbon fractions is probably the main rate-dependent step of the slow sorption.

**Keywords:** phenanthrene; soil organic matters; nonlinear sorption; kinetics

天然土壤中, 疏水性有机污染物的吸附是控制其环境归趋(迁移、降解等)和毒效的重要过程<sup>[1]</sup>。传统理论认为土壤对疏水性有机污染物的吸附主要是分配过程, 即溶质均匀地分布进入土壤有机质中, 与溶质

浓度无关, 其吸附等温线是线性的, 吸附点位之间没有竞争。然而, 近期研究表明, 吸附等温线明显呈非线性, 不同溶质之间存在竞争现象, 土壤位点的吸附能量具有异质性<sup>[2]</sup>。另外, 土壤有机质因成岩作用会逐步趋于更加致密, 其吸附机理在微观尺度上也不均<sup>[3]</sup>。据此, 研究人员将土壤有机质大体划分为玻璃态和橡胶态, 前者的吸附机理是空隙填充和固相溶解, 后者则是固相溶解<sup>[4]</sup>。

由于溶质吸附受土壤有机质中扩散过程的影响,

收稿日期: 2005-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(2003CB415004, 2002C6410810); 国家自然科学基金项目(40332015, 40021101); 北京大学“校长”基金; 北京大学“筹资基金”资助项目

作者简介: 张彦旭(1984—), 男, 四川宣汉人, 本科生。

联系人: 刘文新 E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

不同吸附机理的吸附位点在土壤中通常表现为非均匀分布<sup>[5]</sup>,因此,土壤的吸附行为随时间会发生相应变化,该过程通常表现为初始的快吸附和后续的慢吸附<sup>[1,6]</sup>。目前,研究普遍认为溶质吸附等温线的非线性随平衡时间的延长而增强<sup>[5,6]</sup>,但对于过程后段吸附特征的关注尚存不足。本文以菲为代表,研究了在8种有机质含量不同的天然土壤上其吸附行为的动态变化特征,探讨过程的后段吸附对非线性吸附的影响,为疏水性有机污染物归趋模拟和生物修复提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品与试剂

8种天然土壤样品取自北京近郊十三陵水库周边低背景区的表层土。首先清除植物残体等杂物,土样研磨过2 mm筛,避光保存。采用常规方法测定样品的含水率、pH值、粒度分布、总有机碳(TOC)、土壤有机质中富里酸(FA)、胡敏酸(HA)的组分含量和背景菲含量,胡敏素(包括碳黑等)含量即为TOC与FA、HA之差。有关结果参见表1。菲(分析纯,Acros公司)在甲醇中配置成1 000 mg·L<sup>-1</sup>的储备液。

### 1.2 吸附试验

本文采用常规的批量试验方法,定量考察不同时段中吸附曲线的参数变化。预备试验表明,土壤吸附菲在初始1 h左右有一快速吸附阶段,48 h以后吸附速率明显减缓,进入慢吸附阶段,快、慢吸附阶段的微

表1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil samples

土样	pH	TOC /%	FA <sup>a</sup> /%	HA <sup>b</sup> /%	含水率 /%	菲背景值 /μg·g <sup>-1</sup>	粘土/% (<0.002 mm)	粉砂/% (0.002~0.02 mm)	细砂/% (0.02~0.2 mm)	粗砂/% (>0.2 mm)
1	5.7	0.38	0.18	0.20	14	0.113	3.3	26.5	36.6	33.6
2	7.8	0.70	0.19	0.13	9	0.034	2.6	30.0	67.4	0.0
3	6.1	1.15	0.37	0.25	12	0.002	3.0	30.9	62.7	3.4
4	7.4	2.86	0.68	0.87	19	未检出	2.8	32.3	62.9	2.0
5	7.6	2.89	0.78	0.38	22	0.018	2.8	34.4	58.1	4.7
6	7.5	4.42	0.60	0.10	23	0.021	2.2	47.4	43.9	6.5
7	6.4	4.53	1.21	0.76	28	0.056	2.1	48.0	43.2	6.7
8	7.1	7.90	1.98	1.37	27	0.071	2.6	34.6	57.0	5.8

注:a为富里酸;b为胡敏酸。

观机理存在差别。为此,本文选取1 h、48 h和720 h 3个时段考察反应过程的动态变化。利用CaCl<sub>2</sub>和HgCl<sub>2</sub>的混合溶液(浓度均为0.01 mol·L<sup>-1</sup>)与菲储备液(1 000 mg·L<sup>-1</sup>)配制成浓度约为300 g·L<sup>-1</sup>的溶液,其中的甲醇浓度均低于0.1%以确保不影响吸附<sup>[7]</sup>,然后再逐级稀释为对数坐标上均匀分布的8个浓度系列,含量约为10~300 g·L<sup>-1</sup>。在10 mL离心管中加入一定量的土壤样品和10 mL菲溶液,水土比根据平衡时间和土壤有机质含量的差别而适当调整,使土壤对菲的吸附量占初始投加量的比例在20%~80%之间。塞紧磨口玻璃塞,立即用薄膜密封并摇匀。对吸附时间为1 h的样品,将离心管转移至振荡器上振荡直至终点;对吸附时间为48 h和720 h的样品,每隔8 h在垂直平面混合器(Glas Col lab rotator, RD9924CE)上以30 r·min<sup>-1</sup>的转速混合1 h,直至终点。到达各自拟定的吸附(平衡)时间后,离心分离固液相(2 000 r·min<sup>-1</sup>, 10 min, Anke TDL 80 2B)。将上清液转移至比色管中,加入5 mL正己烷萃取,荧光分光光度计测定正己烷中

菲的浓度。

上述各浓度系列及相应的分析空白均作2个重复。

### 1.3 菲的测定

根据预备性试验,菲的荧光分光分析条件为狭缝2.5 nm,激发波长293 nm,扫描波长范围300~450 nm,扫描速度300 nm·min<sup>-1</sup>,以364 nm处的荧光强度作为菲浓度的定量指标。正己烷萃取回收率大于97%,样品前处理全过程的回收率大于94%。GC-MS谱图分析显示,在设定的研究时段内没有出现降解产物的杂峰,因此,固相吸附浓度可根据质量平衡原理由吸附前后液相中菲的浓度变化计算得到。

### 1.4 数据处理

为便于不同吸附等温线的比较,本文使用经校正的Freundlich方程式<sup>[8]</sup>:

$$S=K_f(C/C_{sel})^n \quad (1)$$

式中:S是平衡条件下土壤吸附的溶质浓度,μg·g<sup>-1</sup>;C是平衡条件下溶质的液相浓度,μg·mL<sup>-1</sup>;C<sub>sel</sub>是菲的

超冷液态溶解度,  $5.973 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $n$  是模型的非线性指数;  $K_F$  是吸附系数,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

在对数坐标上用 SYSTAT 11.0 (SYSTAT 公司) 进行线性拟合, 即利用下述对数变换方程式:

$$\lg S = \lg K_F + n \lg(C/C_{sc1}) \quad (2)$$

分别将 1 h、48 h 和 720 h 接触时间的吸附曲线用方程(2)加以拟合。根据拟合结果, 计算过程后段中吸附曲线之间的吸附量差别<sup>[6]</sup>。依据质量守恒和已知的相分配关系, 可以得到:

$$S_{11} + rC_{11} = S_{12} + rC_{12} \quad (3)$$

$$S_{12} = K_{R2}(C_{12}/C_{sc1})^{n2} \quad (4)$$

其中  $S_{11}$ 、 $C_{11}$  分别为较长时段( $t_1$ , 即本文的 720 h)条件下固相( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )和液相( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )中溶质的浓度,  $S_{12}$ 、 $C_{12}$  分别为同一平衡体系在过程前段( $t_2$ , 即本文的 1 h)条件下固相( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )和液相( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )中溶质的浓度,  $r$  为水土比 ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_{R2}$  和  $n_{12}$  分别代表接触时间为  $t_2$  的相分配关系的拟合参数。

将 (3)、(4) 两式联立, 利用 MATLAB 6.5 (MathWorks 公司) 求解出  $S_{12}$ , 而过程后段的吸附浓度可由两个固相浓度的差值求出:

$$S_{11-12} = S_{11} - S_{12} \quad (5)$$

进而将过程后段吸附的固相浓度  $S_{11-12}$  与  $C_{11}$  按 (2) 式进行拟合, 便得到后段吸附浓度与液相浓度之间的平衡关系(文中差减选择 720 h 与 1 h 2 条吸附等温线)。研究所涉及的 8 种土样都遵循上述的处理方式, 典型的吸附曲线与后段吸附曲线(差减所得)如图 1 所示。

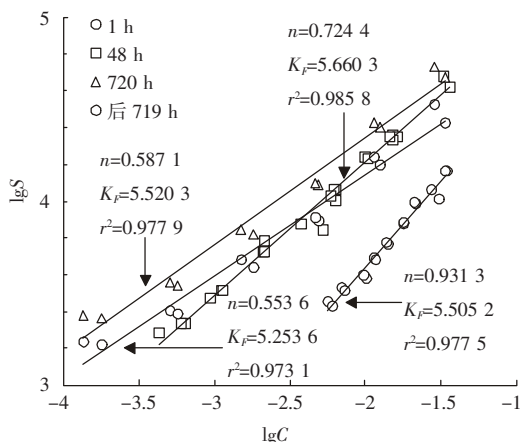


图 1 典型的土样对菲的吸附曲线

Figure 1 Typical isotherms of soil sorption for phenanthrene

另外, 为考察吸附量的动态变化, 本文还利用拟合得到的相分配关系计算特定液相浓度  $C^*$  条件下的固体吸附浓度  $S^*$ , 进而得到经总有机碳分数( $f_{oc}$ )校正

的单点(single point)  $K_{oc}^*$  值<sup>[9]</sup>:

$$K_{oc}^* = \frac{S^*}{C^* \times f_{oc}} = \frac{K_F(C^*/C_{sc1})^n}{C^* \times f_{oc}} \quad (6)$$

这里所选取的  $C^*$  分别为  $0.01C_s$  和  $0.1C_s$ ,  $C_s$  为菲在水中的溶解度( $1.290 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Freundlich 式描述相分配关系

吸附等温线通常体现体系的热力学平衡状况, 因慢吸附现象的普遍存在, 非平衡状态下吸附曲线的表达十分重要。Weber 等提出, 憎水性有机污染物 HOC 在土壤或沉积物中的非平衡吸附曲线可以用 Freundlich 式表述, 称为相分配关系 (phase distribution relationships, PDRs)<sup>[3]</sup>, 并已得到广泛应用<sup>[6]</sup>。本文中, 对于不同时段的吸附曲线, Freundlich 式都有良好的拟合度, 前 1 h 吸附曲线拟合的相关系数  $r^2$  均在 0.95 以上, 后 719 h 的拟合度稍低, 但大多数也在 0.90 以上。说明 Freundlich 式描述非平衡状态下相分配关系的适用性。

### 2.2 吸附系数与土壤性质的关系

根据图 2,  $K_F$  值随 TOC 含量上升而增加, 呈现显著的线性相关关系, 不同吸附/接触时间内 8 个土样的情形均相似。由此可见, 不同土样之间  $K_F$  的波动总体可以由 TOC 变化来解释, 吸附行为的差异主要源于有机质含量与性质的不同, 且与许多文献报道一致。研究认为当土壤有机质含量高于 0.1% 时, 污染物的吸附主要由土壤有机质所控制<sup>[10]</sup>。据此, 可计算得到经  $f_{oc}$  标准化的 Freundlich 吸附系数  $K_{Foc}$ :  $1.39 \times 10^7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (1 h)、 $1.86 \times 10^7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (48 h)、 $2.43 \times 10^7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (720 h)。

有人曾研究无机矿物与有机质复合体对疏水性有机污染物的吸附等温线, 指出用 Freundlich 式拟合的  $n$  值随土壤有机质含量升高而变大<sup>[11, 12]</sup>。但本研究未观察到 TOC 含量与  $n$  值的这种关系, 可能是土样之间有机质性质的差异所致。另外, 也没有发现土壤其他理化性质(如 pH 值、粒度等)与吸附参数之间存在显著关系。

### 2.3 吸附参数的动态变化和后段吸附的贡献

不同吸附时段内, 土壤相分配关系参数的拟合结果对比如图 3、4 所示。显然,  $n$  值随时间逐渐减小, 而  $K_{oc}^*$  则有增加的趋势。限于条件, 本文尚无法判断 30 d 后吸附参数的变化情况, 但目前结果与文献相比仍属合理范围<sup>[5, 6]</sup>。非线性随时间增强表明非线性行为的

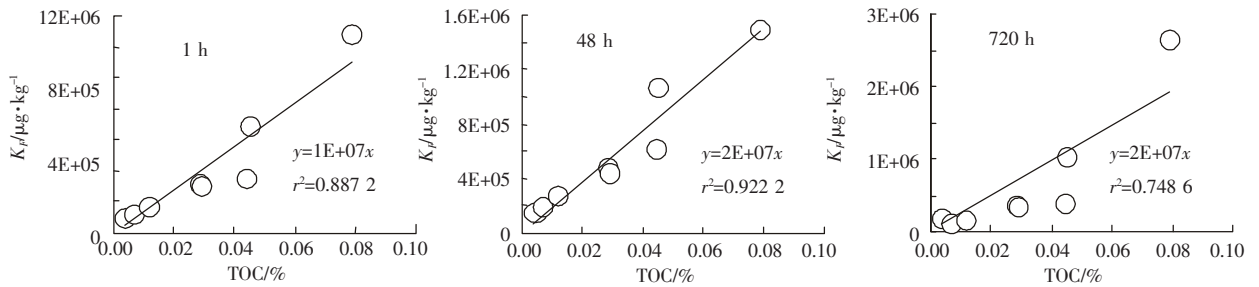


图2 不同平衡时间条件下不同土样对菲吸附的  $K_p$  值与 TOC 关系

Figure 2 Relationships between TOC and  $K_p$  of different soil samples for phenanthrene under different equilibrium times

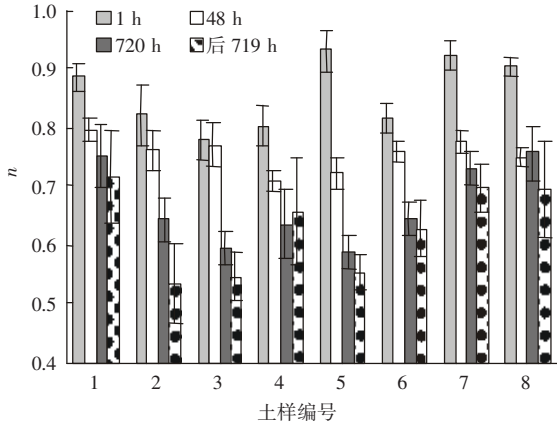


图3 不同吸附时间内各土样对菲吸附拟合  $n$  值的比较

Figure 3 Comparison between the fitting  $n$  values of soil samples for phenanthrene at

容量和较强的非线性。

Xing 和 Pignatello 已报道可利用差减法获得过程后段吸附的贡献,并借助 Freundlich 式表达相分配关系<sup>[6]</sup>。本文在引入该方法时,考虑到封闭体系中质量守恒的限制条件,差减得到过程后段的相分配关系的非线性大于过程前段,表明后段吸附的非线性特征强于前段吸附。

大量研究表明,吸附过程可分为 2 个甚至 3 个快慢相对不同的阶段<sup>[1]</sup>,由于慢吸附的存在,在污染物归趋和运移模型中使用平衡条件下的等温线来表征吸附特性会造成较大误差,较长接触时间得到的分配系数与较短接触时间得到的分配系数相差数倍甚至 1 个数量级<sup>[1]</sup>。因此,慢吸附的行为特征和微观机理对于评价污染物的生物有效性、污染土壤/沉积物的治理与修复都具有重要意义<sup>[14]</sup>。通常,慢反应的决速步骤是吸附质在土壤有机质<sup>[15]</sup>和土壤空隙中的扩散过程以及空隙壁上的吸附过程<sup>[16]</sup>。有文献指出,在结构致密的土壤/沉积物有机质组分中菲的扩散缓慢,吸附速率较低<sup>[3]</sup>。本研究发现,天然土样吸附过程后段的非

影响随吸附过程的发展而逐步加大。通常,成土过程中结构较为致密的胡敏素物质更多分布在土壤有机质内层;同时,矿物质与有机质的相互作用会使矿物质附近的脂肪酸在结构上趋于致密<sup>[11-13]</sup>。因此,相对而言,土壤颗粒内部的有机质拥有相当可观的位点吸附

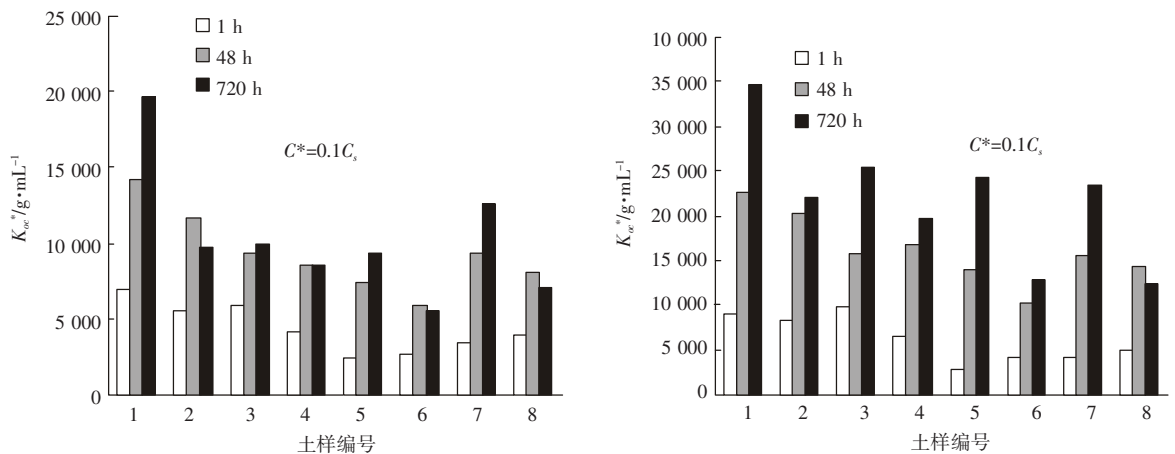


图4 不同吸附时间内各土样对菲吸附  $K^*_{oc}$  值的比较

Figure 4 Comparison between  $K^*_{oc}$  values of soil samples for phenanthrene at different contacting times

线性特征更加显著,说明慢吸附阶段致密有机质的影响更趋强烈,疏水性有机污染物 HOC 在致密有机质组分(如胡敏素)中的扩散过程很可能是慢反应发生的主要原因,慢吸附阶段对吸附曲线的非线性行为尤为关键。

### 3 结论

对有机质含量不同的天然土样,其吸附曲线参数  $n$  的拟合值随吸附时间逐渐减小,表明土壤有机质组分的异质性,亲和力不同的吸附位点的分布与含量也不均一。在慢吸附阶段,非线性特征表现得更加强烈,空隙填充机制的影响比分配机制更为重要,原因很可能源于疏水性有机污染物在致密有机质组分中的慢速扩散过程。

#### 参考文献:

[1] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1-11.

[2] McGinley P M, Katz L E, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1524-1531.

[3] Young T M, Weber W J. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 92-97.

[4] Xing B, Pignatello J J. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 792-799.

[5] 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]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 881-888.

[6] Xing B, Pignatello J J. Time-dependent Isotherm Shape of Organic Compounds in Soil Organic Matter: Implications for Sorption Mechanism[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1996, 15: 1282-1288.

[7] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies [J]. *Environ Sci Technol*, 1981, 15: 1360-1367.

[8] 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: 4363-4369.

[9] Chen Z, Xing B, McGill W B. A Unified Sorption Variable for Environmental Application of the Freundlich Equation[J]. *J Environ Qual*, 1999, 28: 1422-1428.

[10] Pignatello J J, Ferrandino F J, Huang L Q. Elution of Aged and Freshly Added Herbicides from a Soil[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1563-1571.

[11] Onken B M, Traina S J. The Sorption of Pyrene and Anthracene to Humic Acid-Mineral Complexes: Effect of Fractional Organic Carbon Content[J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 126-132.

[12] Wang K, Xing B. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals[J]. *J Environ Qual*, 2005, 34: 342-349.

[13] Gunasekara A S, Xing B. Organic Compounds in the Environment-Sorption and Desorption of Naphthalene by Soil Organic Matter: Importance of Aromatic and Aliphatic Components[J]. *J Environ Qual*, 2003, 32: 240-246.

[14] Steinberg S M, Pignatello J J, Sawhney B L. Persistence of 1,2-Dibromomethane in Soils: Entrapment in Intraparticle Micropores[J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 1201-1208.

[15] Brusseau M L, Jessup R E, Rao P S C. Nonequilibrium Sorption of Organic Chemicals: Elucidation of Rate-limiting Processes[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 134-142.

[16] Wu S, Gschwend P M. Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Compounds to Natural Sediments and Soils[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 717-725.