

黄河沉积物对芳烃类有机物的吸附特性研究

何 江, 李桂海, 关 伟, 米 娜, 田慧娟, 薛红喜, 吕昌伟, 高兴东

(内蒙古大学生态与环境科学系, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘 要: 以黄河包头段上游相对清洁河段的沉积物为吸附剂, 分别以苯酚、苯胺、氯苯等 3 种代表性芳烃类有机污染物为吸附质, 开展了芳烃类有机物的吸附特性及相关影响因素的研究。结果表明, 苯酚、苯胺、氯苯在黄河沉积物上的吸附等温线属非线性, 其吸附特性受吸附剂浓度和种类的影响; 苯酚和苯胺的吸附行为受 pH 值影响显著; 溶液的离子强度、沉积物中有机质含量、环境温度等均对 3 种有机污染物的吸附量产生较大影响。

关键词: 芳烃; 有机物; 黄河; 沉积物; 吸附

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2005)02 – 0312 – 06

Adsorption of Aromatic Compounds on Sediments Collected from the Yellow River

HE Jiang, LI Gui-hai, GUAN Wei, MI Na, TIAN Hui-juan, XUE Hong-xi, LU Chang-wei, GAO Xing-dong

(Department of Ecology and Environmental Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China)

Abstract: The contents of organic pollutants in the Yellow River, which may have ecological risks and do harm to human health further through food chains, are increasing gradually. Therefore, more attention given to organic pollutant is of essence. Having taken the sediments from the clear reach in Baotou Section of the Yellow River as the adsorbent, and the solutions containing phenol, aniline and chlorobenzene as the adsorbates, we did a test to show adsorption and affecting factors on aromatic compounds. According to the results obtained from the experiments, the adsorption isotherms of each adsorbate were nonlinear, and concentration and types of adsorbent influenced their characterization of adsorption, respectively. Elevating adsorbent concentration, the adsorption capacity decreased and the net amount of adsorption generally increased and compared with the surface sediment, the adsorption capacity on the suspended particulates is clearly higher at the same condition. In addition, the adsorbability of each adsorbate was influenced by pH, ionic strength, temperature and organic contents in sediments and so on. The adsorption of phenol and aniline was influenced apparently by pH ranging from 2 to 12, while was not for the adsorption of chlorobenzene. High ionic strength was not propitious to the adsorption of phenol and chlorobenzene, neither was aniline; while increased organic content was not propitious to the adsorption of phenol but just reverse for both aniline and chlorobenzene; and elevated temperature make against all three adsorption on the surface sediment indicating the adsorption is exothermic process.

Keywords: aromatic compound; organism; the Yellow River; sediments; adsorption

随着科学技术的发展, 芳烃类有机化合物已成为现代工农业生产必需的原料或产品, 随之而来的是含该类污染物的工农业及生活废水污染问题日趋严重。近年来, 有关特定有机污染物在特定环境条件下行为特征的研究报道很多, 有机污染物在天然沉积物上吸附特性的研究也日益受到环境化学领域的关

注^[1-11]。

黄河是我国第二大河, 随着沿岸城市的经济发展, 黄河水体中的有机污染物含量日益增加。选择黄河水体中有代表性的芳烃类有机污染物, 开展黄河沉积物对芳烃类有机物的吸附特性研究, 探讨相关环境因子(含沙量、泥沙种类、温度、离子强度、pH 值、有机质含量)对其吸附行为的影响, 对了解黄河水体中酚类、苯胺类、氯代苯类等有机污染物的迁移转化规律、确定高含沙河流水环境容量及保护黄河水质等都具有一定的意义。

收稿日期: 2004 – 07 – 27

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助(200308020104); 内蒙古人才开发基金和内蒙古自治区“111 工程”基金资助项目

作者简介: 何 江(1958—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学和污染生态学的教学与科研工作。

E – mail: ndjhe@imu.edu.cn

1 试验材料及方法

1.1 试验样品的采集与制备

表层沉积物采自黄河包头段上游相对清洁河段(采样深度为 10 cm),同步采集上覆水,现场过 0.45 μm 滤膜获悬浮物样。现场采集的样品装入聚乙烯塑料袋,在实验室于低温(<60℃)下烘干,筛取<63 μm 的部分备用。

1.2 主要仪器与试剂

试验所用主要仪器为 UV-160 型紫外分光光度计,岛津 GC-9A, ECD(Ni-63), SHA-C 水浴恒温振荡器, TDL80-1A 型离心机, PHS-2 型酸度计。实验所用苯酚、苯胺、氯苯均为分析纯,水为去离子水。

1.3 试验方法

吸附等温线试验中,各吸附质(苯酚、苯胺、氯苯)的初始浓度均为 0.02~1.6 mmol·L⁻¹;吸附剂为表层沉积物和悬浮物,表层沉积物的浓度分别为 5、20 和 40 g·L⁻¹;悬浮物的浓度为 20 g·L⁻¹。试验在 pH 为 7.0±0.5,温度为 25℃±0.5℃的条件下进行。

pH 对吸附的影响试验以 20 g·L⁻¹ 表层沉积物为吸附剂,各吸附质的初始浓度均为 0.40 mmol·L⁻¹,用 1 mol·L⁻¹ NaOH 和 HCl 调节 pH 值。

离子强度对吸附的影响试验中,吸附剂也为 20 g·L⁻¹ 的表层沉积物,各吸附质的初始浓度与吸附等温线试验相同,温度为 25℃±0.5℃,离子强度(I)分别为 0.001 和 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液。

有机质对吸附的影响试验中,先用 30% 过氧化氢溶液浸泡沉积物样 24 h 去除有机质,再用蒸馏水洗涤,经抽滤、自然风干,获得去除有机质样;用去除有机质样配制含 10% 腐植酸的沉积物样备用;温度为 25℃±0.5℃。

温度对吸附的影响试验中,各吸附质的初始浓度

与吸附等温线试验相同,沉积物浓度为 20 g·L⁻¹,温度分别选为 10℃、25℃和 40℃。

以上试验中,均精确称取相应重量的吸附剂于 100 mL 磨口锥形瓶中,量取已知浓度的各吸附质溶液充满锥形瓶,加塞,恒温振荡 20~24 h,振荡后静置 1 h,取水相离心(3 500 r·min⁻¹)10 min。测定苯酚、苯胺时过 0.45 μm 滤膜,紫外光谱法测定溶液中平衡浓度 C_{eq},苯酚用 4-氨基安替比林直接光度法,苯胺用 N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法。测定氯苯时取上清液经四氯化碳萃取后,用无水硫酸钠干燥,定容至 1 mL,用 GC-ECD 测定浓缩液中氯苯的浓度。吸附剂空白试验用不加吸附质的相对应吸附剂溶液,以消除吸附剂中有机质的溶出对测定的干扰;吸附质空白试验用不加吸附剂的相应各浓度的吸附质溶液以消除各吸附质的挥发、玻璃仪器的吸附及生物降解等因素对试验结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 黄河表层沉积物和悬浮物对芳烃类物质的吸附等温线

由于吸附剂浓度和种类的不同,3 种芳烃类物质的吸附等温线间有较大差异。随着泥沙浓度的增加,苯酚、苯胺、氯苯的吸附量 C_s/mmol·g⁻¹ 均显著下降,但其净吸附量 Q/mmole 却随着泥沙浓度的升高均呈现增加的趋势,这是因为泥沙浓度的增加,使得吸附剂的总吸附位增加,从而导致了净吸附量的增加;同时,泥沙浓度的增加,使得泥沙颗粒之间对吸附质产生竞争吸附,从而导致了单位重量吸附剂上的吸附量降低,见图 1,图 2,表 1。

悬浮物对 3 种吸附质的吸附量均大于表层沉积物,且 2 种吸附剂对苯酚和氯苯的吸附量差异较大。

这是因为悬浮物的比表面积和有机碳含量均大于表

表 1 不同泥沙浓度对苯酚、苯胺、氯苯的净吸附量

Table 1 The net adsorbance of different silt concentrations on phenol, aniline and chlorobenzene									
C ₀	5 g·L ⁻¹			20 g·L ⁻¹			40 g·L ⁻¹		
	Q×10 ⁻³ /mmol			Q×10 ⁻³ /mmol			Q×10 ⁻³ /mmol		
	苯酚	苯胺	氯苯	苯酚	苯胺	氯苯	苯酚	苯胺	氯苯
0.02	0.380	0.910	0.540	0.680	1.34	1.15	0.730	1.36	1.17
0.04	0.490	1.89	0.810	1.55	3.28	3.26	1.59	3.30	2.72
0.10	0.910	6.21	1.57	3.24	4.96	5.82	3.52	5.48	6.28
0.20	1.80	10.1	2.70	5.50	11.3	7.40	6.10	11.9	7.94
0.40	2.90	14.6	4.20	6.80	23.4	8.30	7.90	24.3	9.32
0.80	4.30	18.0	5.80	7.10	42.5	11.6	8.91	44.2	15.9
1.20		19.0	7.00		50.6	15.0		56.9	18.0
1.60	4.40	21.0	9.00	11.0	59.4	18.0	12.1	73.8	21.0

注:净吸附量 Q=C_s×W, W 为吸附剂的质量, C₀ 为吸附质初始浓度, mmol·L⁻¹。

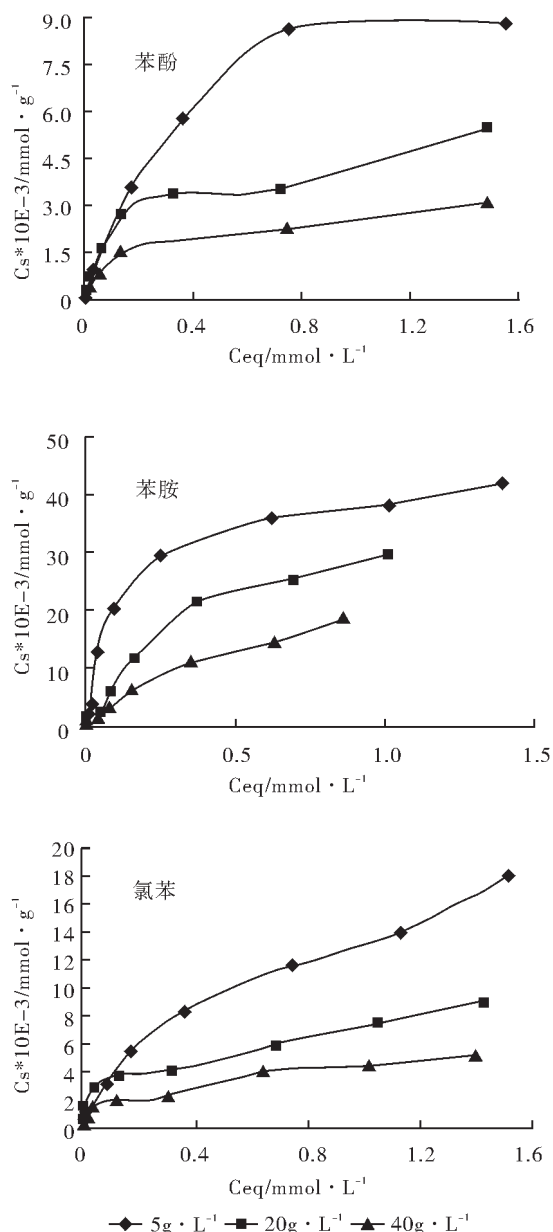


图1 沉积物浓度对苯酚、苯胺、氯苯吸附等温线的影响

Figure 1 The effects of sediment concentrations on adsorption isotherm of phenol, aniline and chlorobenzene

层沉积物(其中有机碳含量差别较小)^[12], 3种有机物在悬浮物上的表面吸附和在有机质中的分配过程均强于表层沉积物, 其中苯胺在2种吸附剂上的吸附量随着平衡浓度的增加而逐渐接近, 这可能是苯胺在2种吸附剂上主要以分配过程为主。

通常, 有机物在沉积物上的吸附等温线主要用直线方程、Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行拟合。由3种吸附模型的回归结果可知, 苯酚、苯胺、氯苯的吸附等温线非线性拟合程度较好, 见表2。

在吸附剂浓度较低 ($5 g \cdot L^{-1}$) 时, 苯酚的吸附较

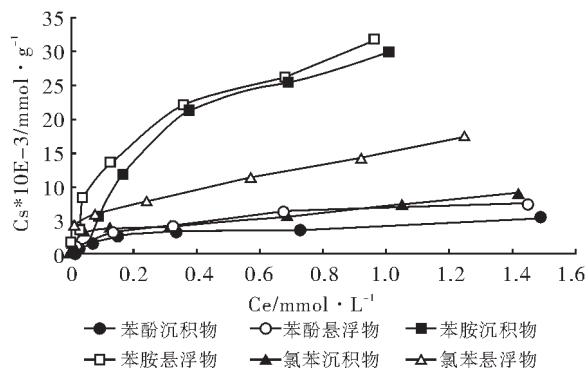


图2 吸附剂种类对苯酚、苯胺、氯苯吸附等温线的影响

Figure 2 The effects of adsorbent sort on adsorption isotherm of phenol aniline and chlorobenzene

符合 Freundlich 模型, 当吸附剂浓度较高 (20 和 $40 g \cdot L^{-1}$) 时, 苯酚的吸附较符合 Langmuir 模型。而苯胺的吸附特性则与苯酚恰好相反, 在吸附剂浓度较低时 ($5 g \cdot L^{-1}$), Langmuir 吸附模型拟合程度较好 ($r^2 = 0.9716$), 当吸附剂浓度较高时 (20 和 $40 g \cdot L^{-1}$), 表层沉积物和悬浮物对苯胺的吸附更接近 Freundlich 吸附模型。氯苯在两种吸附剂上的等温吸附过程整体上用 Freundlich 方程拟合程度较好。

由上可以看出, 当吸附质的浓度很高且变化范围很大时, 用 Langmuir 模型和用 Freundlich 模型对非线性吸附进行拟合会有明显的差异, 当吸附质浓度较低并变化范围较小时, 2个模型之间没有明显差异。因此, 就常规河流的有机污染物吸附特性而言, 用2种非线性吸附模型来描述都应是恰当的。

2.2 pH 值对芳烃类物质吸附的影响

在吸附剂浓度和各吸附质初始浓度相同的条件下, 表层沉积物对苯酚、苯胺的吸附受 pH 值影响显著, 而对氯苯的吸附几乎不受 pH 值影响, 见图3。

在水溶液中, 离子化有机化合物的质子化程度主要取决于 pH 值和离子强度, 而形态的差异又决定了其在不同吸附剂上的吸附能力。一般情况下, 离子化

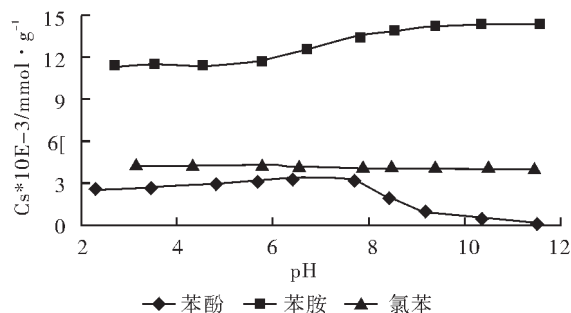


图3 pH 值对吸附的影响

Figure 3 The effect of pH on adsorption

表 2 苯酚、苯胺、氯苯的吸附等温线特征

Table 2 The characters of adsorption isotherm of phenol, aniline and chlorobenzene

吸附质	吸附剂浓度		直线方程		Langmuir 方程		Freundlich 方程	
	/g · L ⁻¹		Cs = KCe	r ²	Cs = Q ₀ bC _e / (1 + bC _e)	r ²	Cs = KCe ⁿ	r ²
苯酚	I	5	Cs = 7.314C _e	0.536 5	y = 20.535x + 182.64	0.912 6	Y = 0.610 3X - 2.052 9	0.969
		20	Cs = 4.308C _e	0.395 6	y = 35.012x + 135.93	0.980 8	Y = 0.540 6X - 2.269 1	0.911 9
		40	Cs = 2.454C _e	0.377 1	y = 63.876x + 228.58	0.989 9	Y = 0.558 6X - 2.503 9	0.921 4
	II	20	Cs = 6.358C _e	0.516 3	y = 16.276x + 175.81	0.996 0	Y = 0.521 8X - 2.125 4	0.974 4
苯胺	I	5	Cs = 37.82C _e	0.391 2	y = 5.707 4x + 1.63	0.971 6	Y = 0.597 2X - 1.313	0.867 7
		20	Cs = 34.68C _e	0.849 8	y = 6.923 1x + 71.588	0.797 6	Y = 0.711 9X - 1.475	0.948 4
		40	Cs = 23.11C _e	0.946 1	y = 13.424x + 118.34	0.805 0	Y = 0.751 6X - 1.682 9	0.960 7
	II	20	Cs = 38.12C _e	0.766 0	y = 6.062 4x + 16.218	0.837 9	Y = 0.667 3X - 1.385	0.921 2
氯苯	I	5	Cs = 13.08C _e	0.860 8	y = 13.006x + 97.159	0.962 5	Y = 0.610 3X - 1.847 4	0.996 0
		20	Cs = 7.164C _e	0.600 4	y = 3.303 2x + 184.70	0.869 6	Y = 0.303 1X - 2.152 2	0.969 1
		40	Cs = 3.296C _e	0.909 4	y = 23.592x + 180.24	0.937 3	Y = 0.481 2X - 2.319 2	0.923 0
	II	20	Cs = 15.68C _e	0.712 7	y = 2.945 2x + 79.545	0.939 7	Y = 0.368 8X - 1.823 9	0.960 2

注：式中 K 为吸附系数， Q_0 为吸附剂表面完全被单分子层吸附质覆盖时的吸附容量， b 是与吸附焓有关的系数， n 是与吸附强度有关的系数。I 代表沉积物，II 代表悬浮物， $y = 1 / C_s$ ， $x = 1 / C_e$ ， $Y = \lg C_s$ ， $X = \lg C_e$

有机化合物的离子态具有极强的亲水性,与分子态相比,不易被吸附。由图 3 可知,在 pH = 2.3 ~ 7.0 这一范围内,随着 pH 的升高,苯酚在沉积物上的吸附量 $C_s/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 略有上升,可能的原因是在酸性条件下,随着酸性的减弱,吸附剂上 H^+ 的密度减小,致使有更多的分子态苯酚进入吸附剂表面的吸附位上。当 $\text{pH} > 8$ 时,苯酚吸附量急剧下降,在 $\text{pH} = 12$ 附近,吸附量几乎为零,这是因为随着碱性的增加,吸附剂表面 OH^- 密度增加,且 $\text{Ar}-\text{OH}$ 的离解程度增加,分子态的苯酚逐渐从吸附剂表面进入溶液。随着水溶液的碱性增强,苯胺在沉积物上的吸附量逐渐增加,当 $\text{pH} > 10$ 时,吸附量趋于稳定。可能的原因是随着溶液中 $[\text{OH}^-]$ 的增大,质子化的苯胺逐渐向分子态转化,在强碱性条件下,苯胺以分子态形式存在。在 $\text{pH} = 3.07 \sim 11.5$ 范围内,沉积物对氯苯的吸附量 $C_s/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 随着 pH 值的增大略有减少,总体上受 pH 值影响不大,这可能是氯苯的质子化作用受 pH 值影响较小。

2.3 离子强度对吸附苯酚、苯胺、氯苯的影响

离子强度 (I) 对 3 种有机物在表层沉积物上的吸附影响存在较大差异,见图 4。在测试范围内,随着离子强度的增大,苯酚和氯苯在表层沉积物上的吸附量明显减小,这可能是因为溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 占据了一部分吸附位。另外,苯酚的离子形态与 Na^+ 离子结合,致使溶液中苯酚的分子形态向离子态转化加剧; Cl^- 可能置换吸附位上的氯苯分子,因此被沉积物吸附的难度进一步增大。随着离子强度的增大,苯胺的吸附能力略有增加。这可能是因为溶液中离子强度的

增加,促使质子化状态的苯胺与 Cl^- 进一步结合,从而置换了表层沉积物吸附位上 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子的缘故。

2.4 有机质对吸附苯酚、苯胺、氯苯的影响

结果表明,去除有机质后,苯酚的吸附量略有升高,可能的原因是去除有机质后的沉积物的微孔增多,比表面积进一步增大^[11],增加了对苯酚的表面吸附作用,见图 5。加腐植酸后,苯酚的吸附量明显下降。一方面由于苯酚的弱酸性,可能与腐植酸等酸性有机质产生拮抗作用;另一方面,有机质的加入占据了一部分吸附位,致使苯酚在沉积物上的吸附量减少。

有机质含量的增加有利于苯胺和氯苯的吸附。沉积物对苯胺和氯苯的吸附由表面吸附和溶解分配过程组成,当沉积物中腐植酸等有机质含量增加时,溶解分配过程占主导作用。在初始浓度较低时,去除有机质的表层沉积物对氯苯的吸附量 $C_s/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 略比表层沉积物高。当吸附质浓度较低时,去除有机质的沉积物微孔增多,此时氯苯以表面吸附为主;氯苯平衡浓度较大时 ($C_{eq} > 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),表层沉积物对氯苯的吸附量 $C_s/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 明显大于去除有机质的表层沉积物的吸附量,此时尽管表层沉积物中有机质含量较低^[12] ($< 0.5\%$),但有机质的溶剂化效应仍很明显,表面吸附和分配作用同时作用于氯苯。

2.5 温度对吸附苯酚、苯胺、氯苯的影响

随着温度的升高,黄河表层沉积物对苯酚、苯胺、氯苯的吸附量均减小,见图 6。在温度较高时 ($40\text{ }^\circ\text{C}$),吸附量急剧降低,表明该 3 种有机物在表层沉积物上

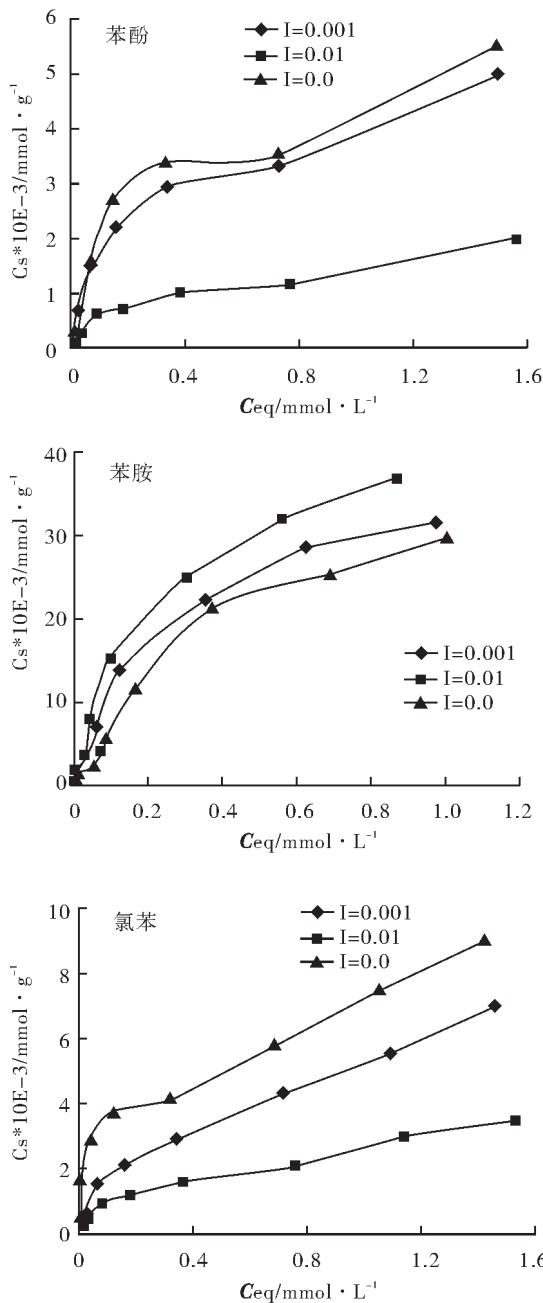


图 4 离子强度 $I(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 对吸附苯酚、苯胺、氯苯的影响

Figure 4 Effects of ions intensity on adsorption of phenol, aniline and chlorobenzene

的吸附是一放热过程, 温度升高抑制吸附反应的进行。在初始浓度较低时, 苯酚和苯胺的吸附量受温度的影响不太显著, 这可能是当吸附剂上有较多的吸附位时, 温度的适当增加有利于该两种物质在水溶液中的扩散, 从而促进了其在沉积物上吸附过程的进行。

3 结论

(1) 黄河沉积物对苯酚、苯胺、氯苯的吸附均属非线性吸附, 且受吸附剂浓度和种类影响; 3 种芳烃

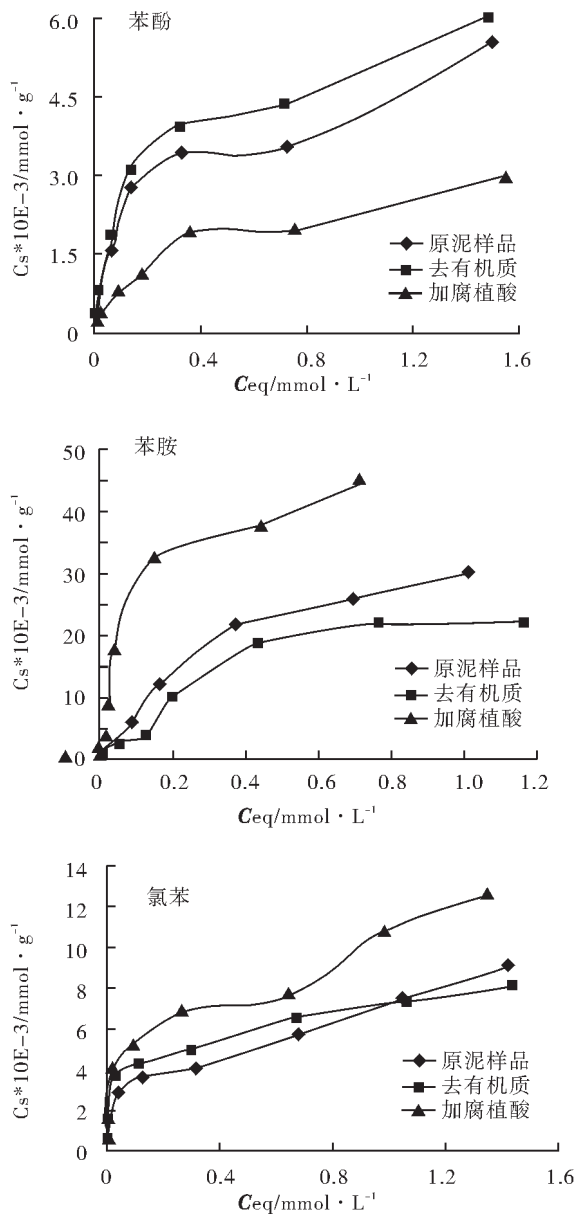


图 5 有机质对吸附苯酚、苯胺、氯苯的影响

Figure 5 Effects of organic matter on adsorption of phenol, aniline and chlorobenzene

类有机物在黄河沉积物上的吸附量 $C_s/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 随着吸附剂浓度的增大而减小, 但其净吸附量 Q/mmol 总体上随着吸附剂浓度的增大而增加; 同等条件下, 悬浮物对三种芳烃类有机物的吸附量明显大于表层沉积物。

(2) pH 值对苯酚和苯胺的吸附影响显著, 但对氯苯的吸附影响不大。

(3) 增加离子强度不利于苯酚和氯苯在黄河沉积物上的吸附, 但有利于苯胺的吸附; 有机质含量的增加有利于苯胺和氯苯的吸附, 但不利于对苯酚的吸附。

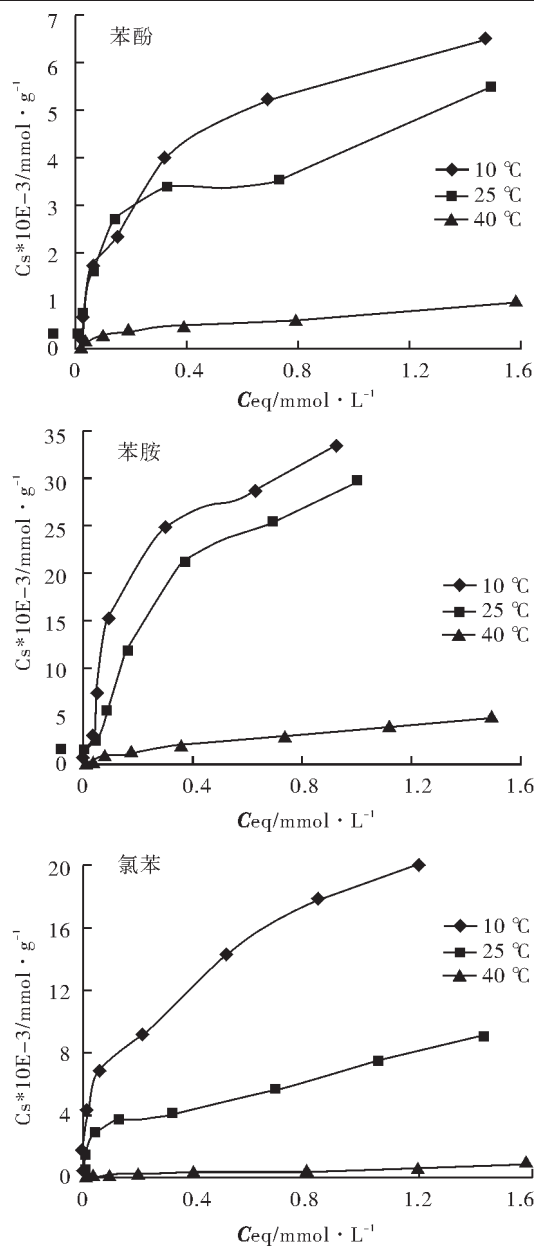


图6 温度对吸附苯酚、苯胺、氯苯的影响

Figure 6 Effects of temperature on adsorption of phenol, aniline and chlorobenzene

(4)升高温度不利于苯酚、苯胺、氯苯的吸附。

参考文献:

- [1] 王郁,等. 黄浦江底泥对多环芳烃吸附机理的研究[J]. 环境科学, 1997, 16(1): 15-22.
- [2] David S Kosson, Stephon V Byrne. Interactions of Aniline with Soil and Groundwater at an Industrial Spill Site[J]. *Environ. Health Perspect Suppl*, 1995, 103: 71-73.
- [3] Ronald L, Malcolm. Concentration and composition of dissolved organic carbon in soils, streams, and groundwater[C]. In: A J Beck et al (ed). *Organic Substances in Soil and Water*[C]. Cambridge Royal Society of Chemistry, 1993. 31-42.
- [4] 雷志芳, 叶常明. 苯胺在水体悬浮颗粒物上吸附特征[J]. 环境科学, 1998, 19(6): 70-72.
- [5] Baron J A, et al. PCB Transport into Lake Sediments, Conceptual Model and Laboratory Simulation[J]. *Environ Sci Technol*, 1988, 22: 1435-1440.
- [6] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江三角洲一些表层沉积物中多氯联苯的初步研究[J]. 环境化学, 2000, 19(3): 262-269.
- [7] 朱利中, 杨坤. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特性[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 449-453.
- [8] Zlatko F, Sanja F, Vlasta D, et al. Sorption Behavior of Some Chlorophenols in Natural Sediments[J]. *The Science of the Total Environment*, 1994, 155: 199-213.
- [9] 李铁, 叶常明. 酚类化合物在水体颗粒物上的吸附实验[J]. 环境化学, 1997, 16(3): 227-232.
- [10] 刘季昂, 王怡中, 汤鸿霄. 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[J]. 环境科学, 1996, 17(3): 19-22.
- [11] 刘振儒, 等. 氯代芳烃在黄河底泥中的吸附-絮凝-沉降规律及机理[J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 360-363.
- [12] 米娜. 黄河包头段水体中稀土元素的环境地球化学研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2003.