

萘和 p,p'-DDE 在典型包气带介质上的 吸附动力学及吸附-解吸特征

马文洁, 何江涛, 金爱芳, 鞠晓明

(中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要:选取 3 种典型包气带土壤为吸附剂,萘和 p,p'-DDE 为吸附质,研究了其吸附动力学特征及吸附解吸规律。实验结果显示,初始浓度越大,吸附到达平衡所需时间就越短。数据拟合结果表明,单一级次的动力学方程难以描述两种吸附质的吸附动力学特征,分析认为土壤对有机污染物的吸附过程不是单一反应,而是有机污染物在无机矿物、无定型有机碳和凝聚型有机碳上同时进行吸附反应的复合结果。萘与 p,p'-DDE 的吸附、解吸过程均表现出非线性,Freundlich 方程的吸附指数 n 在不同程度上偏离 1;两种污染物在土样中的吸附过程不完全可逆, K_{oc} 、初始浓度以及土壤有机碳含量(f_{oc})的差异都影响其在土壤不同组分上的吸附百分比,进而影响解吸率。萘更多地吸附在无机矿物表面及无定型有机碳上,随着初始浓度的增大($37.7\sim 780.9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),解吸率可从 10%左右增至近 85%;而当初始浓度为 $37.7\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随 f_{oc} 的增大(0.01%~0.65%),解吸率由 12.39%降至 3.90%。p,p'-DDE 则更多地吸附在凝聚型有机碳上,解吸率随浓度的变化($11.0\sim 275.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)仅在 1%~5%内波动,当初始浓度为 $11.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,解吸率随 f_{oc} 的增大由 4.49%降至 1.06%。两者解吸率都和 f_{oc} 呈负相关关系。

关键词:萘;p,p'-DDE;吸附;解吸;土壤;包气带

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)07-1275-08

The Sorption Kinetics and Sorption-Desorption Characteristics of Naphthalene and p,p'-DDE in the Typical Media of Vadose Zone

MA Wen-jie, HE Jiang-tao, JIN Ai-fang, JU Xiao-ming

(Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environment Engineering, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The sorption kinetics and sorption-desorption characteristics of naphthalene and p,p'-DDE in three typical vadose zone soils were studied in the batch experiments. The sorption kinetic data showed that the time to reach equilibrium decreased with increasing initial concentrations. The sorption kinetics of naphthalene and p,p'-DDE could not be properly fitted by any order(<5) kinetic equation, which indicated that there were several processes involved in the sorption. The non-linear sorption-desorption processes of naphthalene and p,p'-DDE could be described by the Freundlich model and their sorption processes were not fully reversible. Due to the difference in hydrophobicity, the sorbed proportions of naphthalene and p,p'-DDE to inorganic minerals, condensed and amorphous organic carbon in soils were different. Consequently, the desorption rate varied. Naphthalene molecules were mainly adsorbed on the surface of inorganic minerals and amorphous organic carbon, and its desorption rate increased from 10% to 85% with initial concentrations increased from 37.7 to $780.9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. At the initial concentration of $37.7\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, with increase soil organic carbon content from 0.01% to 0.65%, the desorption rate of naphthalene decreased from 12.39% to 3.90%. However, the p,p'-DDE molecules were mainly adsorbed to the condensed organic carbon, and its desorption rate was almost constant(varied in a range from 1% to 5%) with the change of initial concentrations from 11.0 to $275.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. With increase of soil organic carbon content from 0.01% to 0.65%, the desorption rate of p,p'-DDE decreased from 4.49% to 1.06% when initial concentration was $11.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Desorption rates of naphthalene and p,p'-DDE were both negatively correlated with the organic carbon content of soils.

Keywords: naphthalene; p,p'-DDE; sorption; desorption; soil; vadose zone

收稿日期:2010-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(40702060);国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA100205-3)

作者简介:马文洁(1986—),女,江西鹰潭人,硕士研究生,主要研究方向为土壤地下水污染控制与修复。E-mail:maggicmawen@163.com

通讯作者:何江涛 E-mail:jthe@cugb.edu.cn

有机污染物在土壤/沉积物环境介质中的吸附是影响其在环境中迁移、富集、降解、转化及归宿的重要因素,一直是国内外研究的热点。早期研究认为该过程主要取决于土壤中的有机碳,是简单的分配作用,是理想的线性模型^[1-4]。近年来的研究表明,土壤对有机污染物的吸附是由土壤中的矿物组分和有机质共同作用的结果^[5-7]。与矿物组分相比,吸附机理研究多是从有机质异质性方面考虑的^[8],其中 Weber、Huang^[9-10]提出的三端元模型和 Pignatello、Xing^[11-12]的双模式吸附模型认可度较高,两种理论都说明了有机污染物在土壤上的吸附是线性与非线性的综合表现。此外,影响有机污染物在介质中吸附的因素,包括吸附质的物理化学特性、吸附剂中有机碳的含量、组成结构、温度、离子强度及吸附质浓度等的研究也是近年来的热点。如 Chiou 研究指出有机物在土壤/沉积物-水体系统中的分配系数与悬浮物的有机碳含量正相关^[13];梁重山在菲的吸附解吸研究中发现随着样品中有机质含量与菲的吸附容量呈线性相关,平衡吸附常数却随着溶液中菲浓度的增大而减少,且发现有机质形态和分布不是造成解吸滞后的主要因素^[8];Spurlock 认为吸附质浓度影响的是吸附机理,浓度越高,分配作用越占主导^[14]。尽管相关报道很多,但对吸附影响因素的认识仍有待于进一步深入研究。

本研究选取萘和 p,p'-DDE 2 种环境中普遍存在的持久性有机污染物为吸附质,耕作层以下 3 种典型包气带介质为吸附剂进行静态吸附-解吸实验。将反应动力学的机理(简单反应与复杂反应)与三端元吸附模型结合,解读萘和 p,p'-DDE 这 2 种疏水性有机化合物的吸附动力学过程;同时,进一步探讨了污染物浓度及有机质含量对吸附解吸行为的影响,并通过解吸率、可逆反应比的计算得出吸附过程中两种有机物在各有机质组成部分上的归宿。

1 材料与方法

1.1 储备液制备及土样理化参数

准确称取 0.01 g 萘或 p,p'-DDE,少量甲醇助溶后用 0.01 mol·L⁻¹CaCl₂ 溶液作为背景溶液^[15]来配制萘或 p,p'-DDE 储备液,再用背景溶液将萘或 p,p'-DDE 储备液稀释到一系列不同浓度。甲醇在每种吸附液中的体积分数都小于 0.5%,即可忽略甲醇的共溶作用对整个吸附实验的影响^[16];溶液中离子化的 CaCl₂ 可与水分子紧紧结合,这种与钙离子紧紧结合的水分子不能溶解萘分子或 p,p'-DDE,从而降低萘或 p,p'-

DDE 在液相中的溶解度,增加其向非极性相的分配。两种持久性有机污染物的理化参数见表 1。

表 1 萘和 p,p'-DDE 的理化参数
Table 1 Physical-chemical properties of naphthalene and p,p'-DDE

项目	CAS 号	分子式	分子量	logK _{ow}	-logC ₅₀	密度/g·cm ⁻³
萘	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.17	3.33	3.60	1.16
P,p'-DDE	72-55-9	C ₁₄ H ₈ Cl ₂	318.02	5.70	6.90	-

采用 Eijkelpamp 土壤采样器对北京市东南郊污灌区和清灌区进行了 6 个钻孔采样,钻探深度为 5.5 m。取样位置从表土开始,每间隔 0.5 m 采集一个土样,共获得 72 组样品。依据样品的理化参数分析,选取 3 种具有代表性的包气带介质土样,其中 E20 和 F15 取自污灌区,取样深度分别为 2.0 m 和 1.5 m;G15 取自清灌区,取样深度为 1.5 m。3 种土样的理化参数见表 2。

表 2 三种包气带介质土样的理化参数
Table 2 Physical-chemical properties of 3 typical soils

土样编号	土样命名	粘粒含量	CEC/cmol·kg ⁻¹	粘土矿物总量/%	TOC/%
E20	含砂轻亚粘土	11.0%	5.94	11.7	0.01
G15	粉质中亚粘土	15.8%	5.70	17.2	0.10
F15	粉质轻粘土	57.9%	16.44	43.1	0.65

取风干土样放在玛瑙研钵中,除去石块、残根等杂物后碾碎,使其通过 20 目的尼龙筛,研磨过筛后装瓶、贴标签储存备用。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附动力学实验

(1)初始浓度对平衡时间的影响实验:配制一系列不同浓度的萘和 p,p'-DDE 溶液,(萘的浓度分别为 10、100、500 μg·L⁻¹;p,p'-DDE 的浓度分别为 10、200 μg·L⁻¹);称取 G15 土样 6 g 若干份置于 40 mL 棕色瓶中,分别加入一系列不同浓度的萘或 P,p'-DDE 溶液 30 mL,放入恒温(22.3 ℃)振荡器(振荡频率为 185 r·min⁻¹)中振荡,同时进行空白实验来确定由于挥发、吸附在容器壁和内衬聚四氟乙烯垫对结果的影响;每隔一定时间取一个样,将悬浮液在 2 300 r·min⁻¹ 转速下离心分离 15 min 后取上清液 20 mL 进行萃取、干燥、氮吹到 1 mL 后做定量分析。根据此实验结果确定实验(2)中有机物的浓度。

(2)相同初始浓度不同土样对平衡时间的影响实

验: 配制浓度为 $23.38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的萘和浓度为 $6.49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 p,p'-DDE 溶液; 分别称取 3 种典型土样 6 g 若干份置于 40 mL 棕色瓶中, 加入初始浓度相同的萘或 P,P'-DDE 溶液 30 mL, 其他步骤同(1)。根据此实验结果确定等温吸附解吸实验中的平衡时间。

1.2.2 等温吸附解吸实验

(1) 等温吸附实验: 分别称取 3 种典型土样 6 g 若干份置于 40 mL 棕色瓶中, 加入一系列不同浓度的萘或 p,p'-DDE 溶液 30 mL, 放入恒温 (22.3°C) 振荡器 (振荡频率为 $185 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 中振荡, 同时进行空白实验来确定由于挥发、吸附在容器壁和内衬聚四氟乙烯垫对结果的影响; 到达平衡时间后取样, 将悬浮液在 $2300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心分离 15 min 后取上清液 20 mL 进行萃取、干燥、氮吹到 1 mL 后做定量分析。

(2) 等温解吸实验: 解吸实验实为一次解吸, 即吸附实验结束后, 取出待分析溶液, 然后用吸管尽可能多地将棕色玻璃瓶中残留溶液吸出, 重新注入背景溶液, 摇匀后置于空气浴振荡器中进行振荡, 解吸实验的平衡时间与步骤均与吸附实验相同。

1.3 分析方法

萘的分析采用 Agilent 6890/5973N GC/MS 进行测定, 方法检出限为 $4.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。测定条件: 毛细管色谱柱 HP-5MS ($50 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$), 进样口温度为 250°C , 进样量 $1 \mu\text{L}$, 载气为氦气, 恒流模式, 流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 质谱接口温度 280°C , 离子源 EI, 温度 230°C , 定性分析采用全扫描方式, 扫描范围为 $40\sim 450 \text{ amu}$, 定量分析采用 SIM 选择离子扫描方式。

p,p'-DDE 的分析采用 Agilent GC6820 气相色谱进行测定, 方法检出限为 $0.05 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。测定条件: 毛细管色谱柱 HP-5MS ($50 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$), 进样口温度为 250°C , 进样量 $1 \mu\text{L}$, 载气为氦气, 恒流模式, 流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ECD 检测器温度为 300°C , 采用外标法定量分析。

2 结果与分析

2.1 萘和 p,p'-DDE 吸附动力学特征

不同初始浓度对平衡时间的影响实验结果见图 1、图 2。图 1 和图 2 显示, 不同浓度条件, 吸附初期溶液浓度下降速率均较快, 当反应时间继续增加时, 吸附量增加缓慢并逐渐趋于吸附平衡。这与 Herry 等的研究结果是一致的^[17-18]。在吸附初期, 由于有机污染物很快吸附到土壤颗粒表面, 吸附量迅速增加, 随着反应的进行, 土壤中较易吸附的点位逐渐被占据, 有机

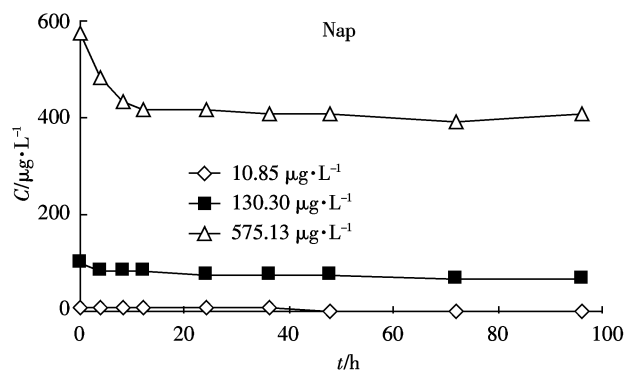


图 1 不同初始浓度下萘的吸附平衡时间

Figure 1 Equilibration time of naphthalene in different concentrations

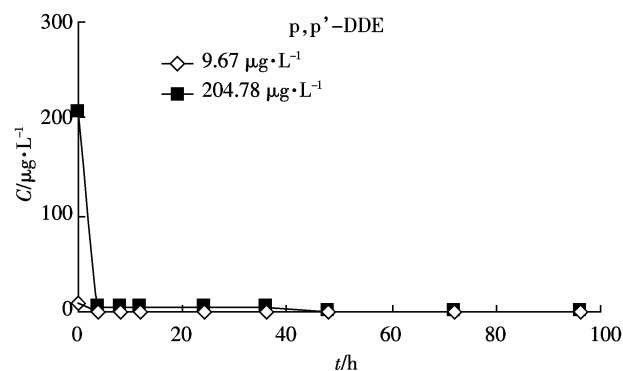


图 2 不同初始浓度下 p,p'-DDE 的吸附平衡时间

Figure 2 Equilibration time of p,p'-DDE in different concentrations

污染物便开始向土壤颗粒内部扩散, 进入土壤内部不易吸附的点位, 吸附速率开始减慢并最终达到吸附平衡。此外, 初始浓度不同, 吸附平衡时间也不相同, 两种有机污染物均表现出初始浓度越大, 吸附平衡时间越短的现象。萘的初始浓度由低至高所对应的吸附平衡时间分别为 48、36、24 h, p,p'-DDE 的吸附平衡时间分别为 8、4 h。因此为了保证吸附过程完全到达平衡, 需选取较低的初始浓度进行下步实验。

相同浓度不同土壤对平衡时间的影响实验结果见图 3、图 4。从图 3 和图 4 可知, 在初始浓度相同的条件下, 萘和 p,p'-DDE 在 3 种典型土样 F15、G15、E20 上的吸附平衡时间分别为 48、48、24 h 和 12、12、8 h; 不同土样对萘和 p,p'-DDE 的吸附平衡时间不同, 有机碳含量高的土样达到吸附平衡所需时间更长。因此选用 48 h 作为吸附解吸实验的平衡时间足以达到要求。

为探讨吸附动力学特征, 尝试将实验数据与单级

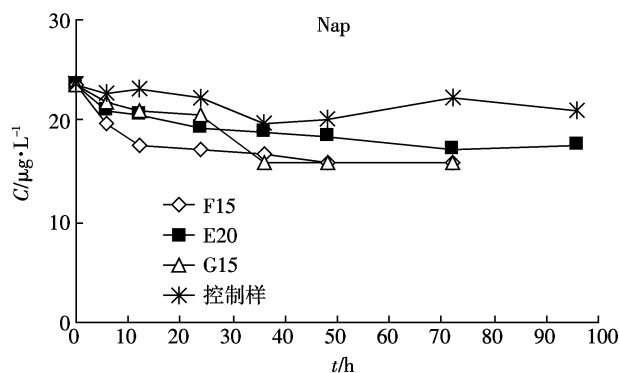


图 3 相同浓度不同土壤对萘的吸附平衡时间

Figure 3 Equilibration time of naphthalene in the same concentration

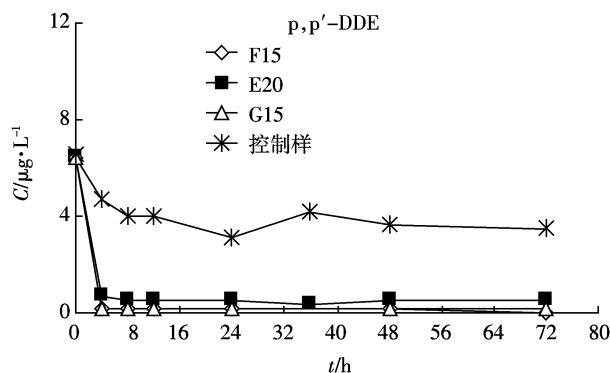


图 4 相同浓度不同土壤对 p,p'-DDE 的吸附平衡时间

Figure 4 Equilibration time of p,p'-DDE in the same concentration

次的动力学方程拟合,结果发现拟合方程相关系数随动力学级次的增加而增大,因而无法得到最佳的动力学方程。分析认为主要原因是由于有机污染物在土样上的吸附作用不是单一的表面吸附过程或分配作用。依据 Weber 和 Huang^[9-10]将土壤中可吸附有机污染物的组成部分分成无机矿物表面、无定型的土壤有机质(软碳)和凝聚态的土壤有机质(硬碳)3 部分推断,整个土样的吸附动力学应是 3 个不同吸附过程的综合表现,有机污染物进入此 3 部分的反应可以看作是个复杂的平行反应,3 种反应均以一定速率同时进行,宏观上的表现实际为三者复合的结果,所以难以用单一级次的动力学模型来说明。Weissert^[11]在研究土壤吸附 PAHs 时发现土壤有机质吸附 PAHs 时可用两个不同的动力学模型来表示吸附过程,最初快速的吸附过程可能是大部分疏水性化合物在土壤有机质疏水表面上的吸附,而后来的慢吸附则是化合物被分配到土壤有机质晶格中不易达到点位上的过程。这也证实土样的宏观吸附动力学难以用简单级次的动力学方程拟合。

2.2 等温吸附解吸模型对比分析

等温吸附解吸实验结果见图 5~图 8。将两者的等温吸附解吸曲线分别与线性模型,Langmuir 及 Freundlich 非线性模型进行拟合,根据相关系数 R^2 得出均与 Freundlich 模型拟合最佳,相关参数见表 3、表 4。

将解吸结果与吸附结果进行比较可以得到以下几点认识:

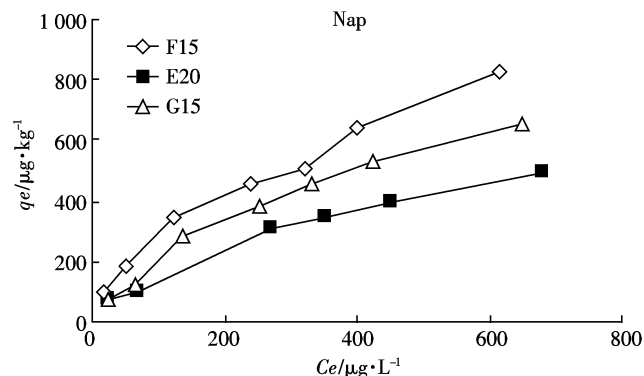


图 5 萘的等温吸附曲线

Figure 5 Sorption isotherms of naphthalene in soils

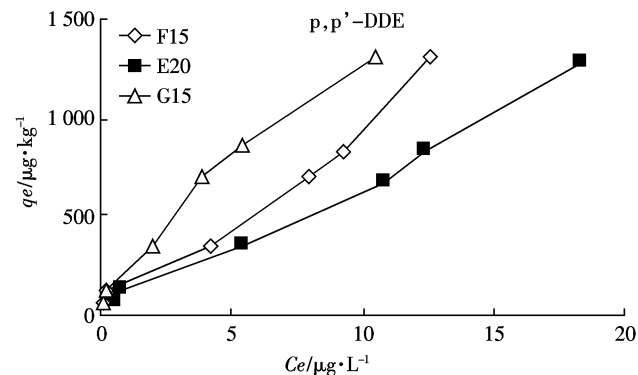


图 6 p,p'-DDE 的等温吸附曲线

Figure 6 Sorption isotherms of p,p'-DDE in soils

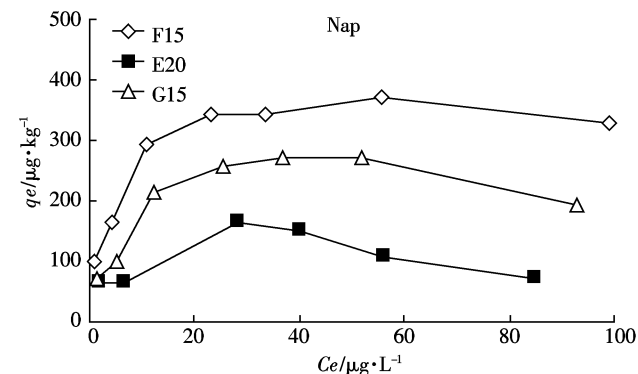


图 7 萘的等温解吸曲线

Figure 7 Desorption isotherms of naphthalene in three soils

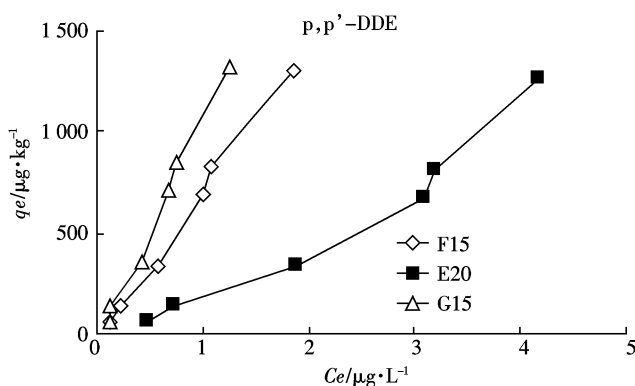


图 8 p,p'-DDE 的等温解吸曲线

Figure 8 Desorption isotherms of p,p'-DDE in three soils

(1) 等温吸附曲线图表现出 p,p'-DDE 比萘更容易被土样吸附, 这种差异显然是由于两种有机化合物的疏水性差异引起的, p,p'-DDE 的 $\log K_{oc}$ 比萘的高出 2 个数量级(表 1), 因此更倾向于吸附固定在土样的疏水性有机质中; 等温解吸曲线图中 p,p'-DDE 的斜率明显高于萘, 这说明 p,p'-DDE 易被土壤吸附却不易从土壤中解吸出来, 其在土壤中的固定性较好。

(2) 无论是吸附过程还是解吸过程均表现出一定的非线性, 且 p,p'-DDE 的非线性程度总体均小于萘, 这与 p,p'-DDE 的强疏水性密切相关, 其在有机质中的吸附更倾向于线性分配模式。

(3) 3 种土样对两种物质的吸附强弱关系均表现出 F15>G15>E20, 说明有机碳含量高的土样整体吸附有机污染物的能力强, 这是由于土壤有机质的结构中具有能够与有机化合物结合的特殊位点, 当有机质含量增加时, 这些位点也相应增多, 从而增大了土壤对化合物的吸附^[20]; 但解吸强弱关系却和吸附相反,

表现出 E20>G15>F15, 这是由于有机污染物在低有机碳含量土壤上的吸附以无机矿物吸附为主, 而在无机矿物上的吸附是一个可逆过程, 随着有机碳含量的增大, 有机质上的吸附贡献增大。根据前述吸附动力学机理特征可知, 有机物在土样各组分上的吸附作用是个平行反应, 随着有机质上的吸附贡献增大, 相对削弱了其在无机矿物表面上的吸附, 而在凝聚态有机质上的吸附为不完全可逆过程, 因此有机碳含量低的土样比有机碳含量高的土样易解吸。

(4) 两种有机物在解吸时的分配系数都明显大于吸附, 这说明解吸过程存在明显的滞后, 吸附不全是以分配模式进行的。根据 Weber 和 Huang^[9-10]的三段元模型理论可知, 萘和 p,p'-DDE 在土壤中的吸附是由一系列可逆、不可逆吸附反应组成, 并非是一个完全可逆的过程, 只有部分被吸附的有机物可以解吸出来。

3 讨论

从等温解吸曲线图(图 7、图 8)上可以看出有机污染物初始浓度的大小在不同程度上影响着解吸过程。因此引用解吸率(P)^[21]的概念进一步探讨解吸过程与浓度之间的关系, 揭示两种有机污染物在典型介质上的解吸规律:

$$P = \frac{C_2}{C_0 - C_1} \times 100\%$$

式中: P 为解吸率, %; C_0 为初始浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_1 为吸附平衡时液相浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_2 为解吸后液相浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据公式算得萘和 p,p'-DDE 的解吸率见表 5。

表 3 萘和 p,p'-DDE 等温吸附线拟合方程

Table 3 Fitting equations of sorption isotherms of naphthalene and p,p'-DDE

土样名称	萘					p,p'-DDE				
	拟合方程	n	R^2	$\log K_F$	$\log K_{oc}$	拟合方程	n	R^2	$\log K_F$	$\log K_{oc}$
E20	$y=0.617x+0.955$	0.617	0.982	0.955	4.955	$y=0.781x+2.054$	0.781	0.952	2.054	6.054
G15	$y=0.674x+0.948$	0.674	0.988	0.948	3.948	$y=0.566x+2.362$	0.566	0.938	2.362	5.362
F15	$y=0.576x+1.298$	0.576	0.994	1.298	3.485	$y=0.622x+2.467$	0.622	0.971	2.467	4.654

表 4 萘和 p,p'-DDE 等温解吸线拟合方程

Table 4 Fitting equations of desorption isotherms of naphthalene and p,p'-DDE

土样名称	萘					p,p'-DDE				
	拟合方程	n	R^2	$\log K_F$	$\log K_{oc}$	拟合方程	n	R^2	$\log K_F$	$\log K_{oc}$
E20	$y=0.157x+1.783$	0.157	0.310	1.783	5.783	$y=1.363x+2.204$	1.363	0.982	2.204	6.204
G15	$y=0.314x+1.865$	0.314	0.743	1.865	4.865	$y=1.165x+2.835$	1.165	0.993	2.835	5.835
F15	$y=0.282x+2.075$	0.282	0.877	2.075	4.262	$y=1.218x+3.036$	1.218	0.954	3.036	5.223

表 5 不同浓度下萘及 p,p'-DDE 的解吸率

Table 5 Desorption rates of naphthalene and p,p'-DDE at different initial concentrations

初始浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	萘			初始浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	p,p'-DDE		
	E20 解吸率/%	G15 解吸率/%	F15 解吸率/%		E20 解吸率/%	G15 解吸率/%	F15 解吸率/%
37.67	12.39	8.21	3.90	10.98	4.49	1.13	1.06
89.72	33.10	20.62	11.46	28.85	2.63	0.80	0.47
193.58	—	22.09	15.45	72.66	2.80	0.84	0.60
331.26	46.33	33.09	25.36	146.19	2.29	0.72	0.47
421.69	57.75	40.47	32.99	177.52	1.94	0.64	0.44
529.34	72.06	48.90	42.87	275.12	1.62	0.70	0.47
780.88	85.02	70.82	59.89				

从表 5 可以看出,萘的解吸率大大高于 p,p'-DDE,且萘的解吸率随初始浓度的增高而增大,p,p'-DDE 的解吸率随浓度的变化则在一定范围内波动。据有关文献报道^[22],吸附质与吸附剂间的相互作用发生在具较高吸附能和亲和力的点位上,这些点位称为特殊点位(specific sorption site),特殊点位上的吸附反应为不可逆。p,p'-DDE 的强疏水性使其与吸附质间相互作用强,因此可逆吸附比例低,而具较弱疏水性

的萘与吸附质的相互作用较弱,所以可逆吸附比例相对较高,随着萘初始浓度的增高,可逆吸附占据的比例越来越大,萘的解吸率便高于 p,p'-DDE,且随初始浓度的增高而增大。

为讨论两种有机物在土壤介质上发生可逆吸附的比例与初始浓度间的关系,假设吸附解吸是一个完全可逆的过程,解吸与吸附拥有相同的等温模型,表 6、表 7 计算出了假设条件下使用吸附等温方程反推

表 6 不同初始浓度对萘解吸程度的影响

Table 6 The effect of initial concentrations on desorption of naphthalene

土样名称		初始浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						
		37.67	89.72	193.58	331.26	421.69	529.34	780.88
E20	完全解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7.7	11.9	—	42.9	49.5	56.4	74.1
	实际解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.75	6.71	—	28.37	40.22	56.29	84.85
	实际/完全	22.73%	56.39%	—	66.13%	81.25%	99.80%	114.50%
G15	完全解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7.9	14.7	35.9	51.8	62.1	74.1	93.5
	实际解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.23	5.26	12.32	25.53	36.73	52.02	92.95
	实际/完全	15.57%	35.78%	34.32%	49.29%	59.15%	70.20%	99.41%
F15	完全解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7.74	16.9	37.5	52.6	59.9	79.9	106.7
	实际解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.81	4.25	10.74	23.19	33.61	55.5	98.94
	实际/完全	10.47%	25.15%	28.64%	44.09%	56.11%	69.46%	92.72%

表 7 不同初始浓度对 p,p'-DDE 解吸程度的影响

Table 7 The effect of initial concentrations on desorption of p,p'-DDE

土样名称		初始浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$					
		10.98	28.85	72.66	146.19	177.52	275.12
E20	完全解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.35	1.25	3.75	9	11.6	20.2
	实际解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.47	0.74	1.89	3.1	3.2	4.17
	实际/完全	134.29%	59.20%	50.40%	34.44%	27.59%	20.64%
G15	完全解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.065	0.31	1.25	3.8	5.1	10.5
	实际解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.12	0.23	0.58	1.01	1.09	1.85
	实际/完全	184.62%	74.19%	46.40%	26.58%	21.37%	17.62%
F15	完全解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.075	0.425	2	6.7	9.3	19.3
	实际解吸液相浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.12	0.13	0.42	0.68	0.76	1.26
	实际/完全	160%	30.59%	21.00%	10.15%	8.17%	6.53%

解吸时理想的液相浓度,并与实际解吸的液相浓度进行比较。表中实际解吸液相浓度与完全解吸液相浓度的百分比即为整个吸附过程中可逆反应所占的比重。

表6、表7结果显示,萘在土样中的可逆吸附反应比重随浓度的增大而增大,甚至在浓度高时能达到完全解吸,说明萘主要吸附在无机矿物表面及无定型有机碳这些能发生可逆反应的组分上,浓度越高,在这些组分上吸附的越多,解吸出来的也越多;而 p,p' -DDE呈现与萘完全相反的规律,浓度越大,可逆反应所占的比重越小,由于 p,p' -DDE的 K_{oc} 远大于萘,使得土壤更易吸附 p,p' -DDE,随着吸附量的增多 p,p' -DDE分子将更多地进入到有机碳内部即凝聚型有机碳中,因此浓度越高可逆反应的比重越低。

高媛等^[23]对菲的吸附-解吸研究中发现多次解吸后最大不可逆吸附量随吸附剂有机碳含量的降低而降低,而最大解吸率则相反,这与本文中两种有机污染物一次解吸实验得出的结论相同;且其对于同一种吸附剂,最大解吸百分率随着浓度的增大而增加的论点也与萘(其物理化学性质与菲相近)的一次解吸规律相同,由此更进一步证实了上述分析。

4 结论

通过对萘和 p,p' -DDE在3种典型包气带介质上的吸附-解吸实验可得出以下结论:

(1)萘和 p,p' -DDE的吸附平衡时间随初始浓度的增大而缩短,随土样中有机碳含量的增大而增长。吸附过程是有机污染物在土样各组成部分无机矿物、无定型有机碳和凝聚型有机碳上同时进行吸附反应的过程,宏观的动力学表现应为三者复合的结果,实验结果难以用单级次的吸附动力学方程拟合和解释。

(2)3种典型包气带介质对萘和 p,p' -DDE的吸附、解吸过程均表现出明显的非线性,符合Freundlich模型,且萘的非线性大于 p,p' -DDE,说明非线性吸附在此两种物质的吸附-解吸过程中占主导地位。

(3)实验结果表明萘和 p,p' -DDE在3种包气带介质上的吸附是一个非完全可逆的过程,萘的解吸率明显高于 p,p' -DDE,且萘的解吸率随初始浓度的增高而增大,而 p,p' -DDE的解吸率只在一定范围内波动。两种有机化合物物化性质差异,尤其是 K_{oc} 的不同是导致这种现象产生的主要原因。

(4)土样有机碳含量是影响萘和 p,p' -DDE解吸差异的另外一个原因,随着有机碳含量增加,有机质上的吸附贡献增大,相对削弱了其在无机矿物表面上

的吸附作用,而在凝聚态有机质上的吸附为不完全可逆过程,致使解吸率在一定程度上有所降低。

参考文献:

- [1] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil water equilibria for non-ionic organic compounds[J]. *Science*, 1979, 206(4420): 831-832.
- [2] Lotse E G, Graetz D A, Chesters G, et al. Lindane adsorption by lake sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1968, 2:353-357.
- [3] Means J C, Wood S G, Hassett J J, et al. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(12):1524-1528.
- [4] Chiou C T, Porter P E, Shoup T D. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(4):295-297.
- [5] Mader B T, Uwe-Goss K, Eisenreich S J. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(4):1079-1086.
- [6] Huang W L, Schlautman M A, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(12):3650.
- [7] Schlautman M A, Morgan J J. Sorption of perylene on a nonporous inorganic silica surface—Effects of aqueous chemistry on sorption rates[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(12):2184-2190.
- [8] 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究[J]. *土壤学报*, 2004, 41(3):329-335.
LIANG C S, DANG Z, LIU C Q, et al. Studies on sorption-desorption equilibria and hysteresis of phenanthrene by soil and sediment[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3):329-335.
- [9] Weber W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(10):1955-1962.
- [10] Weber W J, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under nonequilibrium conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(3):881-888.
- [11] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1):1-11.
- [12] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3):792-799.
- [13] Chiou C T, Schmedding D W, Manes M. Partition of organic compounds in octanol-water systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16(1):4-10.
- [14] Spurlock F C, Huang K, Van Genuchten M T. Isotherm nonlinearity and nonequilibrium sorption effects on transport of fenuron and monuron in soil columns[J]. *Environmental Science & Technology*,

- 1995, 29:1000-1007.
- [15] Ahmad Gholamalizaden Ahangar, Ronald J, Smernik, et al. Clear effects of soil organic matter chemistry as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron[J]. *Chemosphere*, 2008; 1153-1160.
- [16] Xueyan Guo, Lei Luo, Yibing Ma, et al. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173:130-136.
- [17] Herry H, Noort P C M. Competition for sorption between added phenanthrene and in situ PAHs in two sediments[J]. *Chemosphere*, 2003, 53: 1097-1103.
- [18] 王兆同, 王 郁, 胥 峥, 等. 黄浦江底泥对多环芳烃(菲)的吸附过程模拟[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(2):156-159.
- WANG Z T, WANG Y, XU Z, et al. Modeling of adsorption process for PAHs(Phenanthrene) on sediment in Huangpu River[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 1999, 25 (2):156-159.
- [19] Weissenfels W D, Klewer H J, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) by soil particles: influence of biodegradability and biotoxicity[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, 36(5):689-696.
- [20] Chiou C T. Reactions and movement of organic chemicals in soils[C]// Brown B L. Soil Science Society of America. Madison: WI1989.
- [21] 贯鸿志. 镉在花岗岩中的吸附行为研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2007.
- Guan Zhi-hong. The study on the sorption behavior of americium on granite[D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2007.
- [22] Yaron Drori, Zeev Aizenshtat, Benny Chefetz. Sorption of organic compounds to humin from soils irrigated with recalcitrant wastewater[J]. *Geoderma*, 2008, 145(1-2):98-106.
- [23] 高 媛, 孙红文. 菲在不同地质吸附剂上的吸附-解吸的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(2):158-163.
- GAO Y, SUN H W. Study on sorption and desorption of phenanthrene by different kinds of geosorbents[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(2):158-163.