

不同条件下菲和萘在壤土上的吸附特征研究

万卷敏¹, 刘霞¹, 张文娟¹, 张萌¹, 杨亚提^{2*}

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:以平衡吸附法研究了菲和萘在壤土上的吸附行为, 考察了初始浓度、温度、pH、离子强度和 CaCO_3 对壤土吸附菲和萘的影响, Henry 方程、Freundlich 方程和 deBoer-Zwicker 极化方程被用来拟和吸附等温线。结果表明, 菲和萘在壤土上的吸附等温线为非线性, Freundlich 方程最符合其吸附行为。菲和萘在壤土上的吸附量随温度升高而降低, 其吸附是一个放热过程; 吸附自由能小于零, 表明吸附过程是自发的; 焓变值也小于零, 说明焓变是吸附过程的驱动力。随着 pH 增加, 壤土对菲和萘的吸附量下降; 而随着离子强度增加, 壤土对菲和萘的吸附量增加。 CaCO_3 对菲和萘的吸附等温线也为非线性, 其对壤土吸附菲和萘具有较大的贡献。

关键词:菲; 萘; 壤土; 吸附; 热力学

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)10-1991-07

Adsorption Characteristics of Phenanthrene and Naphthalene on Lou Soil

WAN Juan-min¹, LIU Xia¹, ZHANG Wen-juan¹, ZHANG Meng¹, YANG Ya-ti^{2*}

(1. College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2. College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Batch adsorption experiments were employed to evaluate the adsorption characteristics of phenanthrene and naphthalene on Lou soil, the factors affected its adsorption, i.e. temperature, pH, ionic strength and CaCO_3 , and the fitness of adsorption equations, i.e. Henry equation, Freundlich model and deBoer-Zwicker equation were studied also. The results showed that the adsorption of both phenanthrene and naphthalene on Lou soil are non-linear style, the Freundlich equation is the best model to describe their adsorption isotherm. The adsorption of phenanthrene and naphthalene on Lou soil decreased with an increase of temperature and pH, but increased with an increase of ionic strength. The change in Gibbs free energy was less than 0 indicates the adsorption was spontaneous, the change of enthalpy was the driving force of this spontaneous adsorption due to the thermodynamic characteristics of both enthalpy decrease and entropy decrease. The adsorption of phenanthrene and naphthalene on CaCO_3 were also nonlinear, and CaCO_3 showed a greater contribution to adsorption of phenanthrene and naphthalene on Lou soil.

Keywords: phenanthrene; naphthalene; Lou soil; adsorption; thermodynamics

多环芳烃是一类具有致癌、致畸和致突变作用的有毒有机污染物, 对人类健康和生态环境如大气、土壤、沉积物、水体和地下水等具有很大的潜在危害。土壤是多环芳烃的重要载体, 多环芳烃在土壤中有较高的稳定性, 其在土壤上的吸附主要是由土壤中矿物组分和土壤有机质两部分共同作用的结果, 并且土壤有机质的作用是主要的^[1]。多环芳烃在土壤中的吸附和

解吸作用是影响其在环境中的迁移转化和最终归宿的关键过程, 因此研究多环芳烃在土壤上的吸附行为对于探讨多环芳烃在土壤介质中的迁移转化规律和环境化学行为具有重要意义, 可为环境质量标准的的确立和有机物污染土壤的修复提供科学依据。

目前, 关于多环芳烃在土壤及其有机组分、沉积物中的吸附行为已有大量研究^[2-20], 而对于多环芳烃在石灰性土壤中的吸附行为鲜有研究^[10-12], 关于 CaCO_3 对土壤吸附多环芳烃的影响还未见报道。由于陕西关中地区的土壤类型属石灰性土壤, 研究这种土壤对多环芳烃的吸附行为对这类土壤有机污染的修复可提供一定的理论依据, 本文选择了陕西具有代表

收稿日期: 2011-03-16

基金项目: 陕西省科技攻关计划项目(2009K02-03)

作者简介: 万卷敏(1985—), 女, 在读硕士, 主要从事环境毒理与资源清洁利用方面的研究。E-mail: juanminwuan@163.com

* 通讯作者: 杨亚提 E-mail: yatiyang@nwsuaf.edu.cn

性的土壤——壤土为吸附剂,以简单的多环芳烃类物质菲和萘为吸附质,研究了温度、离子强度和 pH 对壤土吸附菲和萘的影响规律,同时研究了 CaCO_3 对菲和萘的吸附特征,比较分析了常用的平衡吸附模型 Henry 方程、Freundlich 方程和 deBoer-Zwicker 方程用于描述菲和萘在壤土上吸附等温线的可适性,分析了 CaCO_3 对壤土吸附多环芳烃的贡献。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和仪器

菲(AR),上海至鑫化工有限公司;萘(AR),天津市红岩化学试剂厂。

菲储备液:准确称取 400.00 mg 菲,用甲醇溶解,再用甲醇定容到 1 000 mL 容量瓶中,配成 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液,密封置于 4°C 冰箱保存。

萘储备液:准确称取 400.0 mg 萘,用甲醇溶解,再用甲醇定容到 1 000 mL 容量瓶中,配成 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液,密封置于 4°C 冰箱保存。

液相色谱仪(安捷伦 1100);pH 计(上海雷磁 PHS-3C 实验室);恒温水浴振荡器(SHZ-82,天津市国华仪器仪表有限公司);离心机(TDL-40B,上海安亭仪器制造公司);Mastersize2000 型激光粒度分析仪。

土壤样品采集于西北农林科技大学实验农场,采样深度为 0~20 cm,经自然风干、研碎及 0.1 mm 筛筛分,放入烘箱(105°C)烘干后储存于广口瓶中备用。土壤 pH 用 pH 计测定(水土质量比为 2.5:1.0),有机质含量用重铬酸钾氧化外加热法,土壤机械组成用激光粒度仪测定。土壤 pH 8.66, CaCO_3 含量 $75.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机质 $11.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,物理粘粒含量($<0.01 \text{ mm}$) $221.76 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,CEC $20.60 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ [21],游离 Fe_2O_3 $59.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。矿物组成以伊利石为主,含有少量蛭石[22]。

1.2 实验方法

1.2.1 菲和萘在土壤上的等温吸附实验

分别称取 0.5 g 土样置于 100 mL 塑料离心管中,加入 20 mL 一系列不同浓度的菲或萘的溶液(pH 6.0,浓度为 0、8、16、24、32、48、64、80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),恒温(分别在 25°C 、 40°C)振荡 24 h(预实验表明 24 h 内吸附达到平衡),然后静置 2 h。取上层清液在 TDL-40B 离心机上以 $3\ 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心分离 30 min,然后取上层清液用 HPLC 测定菲和萘的浓度。同时做 CaCO_3 (0.1 g)对菲和萘的吸附实验。

HPLC 分析条件:液相色谱柱为 Eclipse XDB-C8 (150 mm \times 4.6 mm \times 5 μm),流动相为超纯水、甲醇(色

谱纯),二者体积比为 20:80,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,紫外检测器激发波长 254 nm,进样量为 20.0 μL 。

根据吸附前后溶液中菲和萘的浓度计算吸附量,吸附量的计算式为:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:Q 为土壤对菲和萘的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为液相初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为液相平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为土样质量, g。

所有实验均设 3 个重复,同时带空白样(不加菲和萘),消除土壤中一些有机物在所测波长对光吸收的影响。为防止土壤微生物对吸附的影响,菲和萘溶液中均含有 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抑菌剂 NaN_3 。

1.2.2 pH 和盐离子浓度对菲和萘在土壤上的等温吸附影响实验

将 1.2.1 中不同浓度梯度的菲和萘的溶液用盐酸或氢氧化钠调节 pH 分别为 4.0 和 8.0,并按照 1.2.1 节方法进行吸附试验。

取一定量的菲和萘的贮备液分别用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液稀释成 1.2.1 节的浓度梯度,按照 1.2.1 节方法进行吸附试验。

2 结果与分析

2.1 初始浓度及温度对壤土吸附菲和萘的影响

菲,萘在壤土上的吸附等温线见图 1。随着平衡浓度的增加,壤土对菲和萘的吸附量近似于 S 型增加。这主要由于壤土中含有一定量的有机质、矿物成分以及 CaCO_3 ,其表面含有不同的吸附位点,浓度较低时菲和萘会在土壤有机质和溶液中通过分配机制进行吸附,吸附量线性增加;随着浓度的增加,其他吸附位点参与吸附,吸附量增加幅度较大。

图 1 还表明,随着温度升高,壤土对菲和萘的吸附量均下降。这主要是由于温度的升高导致菲和萘在水中饱和溶解度增加,即溶液中菲和萘的浓度增加;另外由于菲和萘在壤土表面的吸附主要是物理吸附,温度的升高会导致分子间热运动加剧,即吸附态的菲和萘分子更容易解吸进入溶液。比较图 1(a)与图 1(b)发现,当温度从 25°C 升至 40°C 时,在相同的起始浓度,萘的吸附量降低的幅度比菲大。根据菲和萘的分子结构特点,菲分子结构不对称,键长并未平均化,其每个苯环的离域能小于萘,因此菲分子相比萘分子具有一定的极性,有永久偶极矩,可通过色散力与壤土表面有机质的基团发生作用,容易被吸附在土

壤表面^[12]。

2.2 吸附的热力学特征

有机物在土壤上的吸附等温线可用不同的等温方程来描述。根据本研究的数据特点,用于拟合吸附等温线的主要模型有 Henry 模型、Freundlich 吸附公式^[14-17]、deBoer-Zwikker 极化模型^[11,23],这些模型的线性关系式表示如下:

$$\text{Henry 方程: } Q=K_d C \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (3)$$

de Boer-Zwikker 方程:

$$\lg RT \lg \left(\frac{C_0}{C} \right) = \lg \frac{\varepsilon_0}{2.303} + \frac{K}{2.303} Q \quad (4)$$

以上各式中: Q 为土壤对菲和萘的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_d 为亨利常数, 即分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 方程常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 反映了吸附容量的大小; K 为常数; C_0 代表水溶液中菲和萘的最大溶解度 (25 °C: 菲 $0.973 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 萘 $32.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 40 °C: 菲 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 萘 $65.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C 为溶液中菲和萘的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ε_0 为吸附量为零时土壤的吸附势。

菲与萘在不同温度 (25 °C 和 40 °C) 下吸附达平衡状态时, 采用以上 3 种吸附模型进行拟合的结果见表 1。

表 1 表明, Henry 模型、Freundlich 模型和 deBoer-Zwikker 模型均能很好地对吸附实验数据进行拟合, 相对来说, Freundlich 模型和 deBoer-Zwikker 模型能更好地描述萘在土壤上的吸附行为, 这与石辉等^[11]研究的结果一致。从表 1 可以看出, 菲在壤土上的分配系数 K_d 值绝对大于萘的分配系数; 另外将本研究土壤的 K_d 值与其他研究比较, 如王劲文等^[9]研究的菲在 3 种吸附剂上吸附的 K_d 分别为 $594.7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (沉积物), $405.0 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (高岭土) 和 $286.7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (蒙脱土); 吴文伶等^[2]研究的菲在两种沉积物上吸附 K_d 分别为 203.3 、 $134.8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可见壤土对菲具有较强的吸附能力。Freundlich 方程系数 K_F 和 n 值大小也说明了同样的问题, 即壤土对菲具有较强的吸附强度和吸附容量。在 Freundlich 模型中, 参数 n 反映了土壤对菲和萘吸附的非线性程度: 若 n 值接近于 1, 则表明吸附过程是线性的; n 值大于或小于 1, 则为非线性吸附。壤土在 25 °C 对菲吸附的 n 值为 1.406 5, 表现为非线性关系; 而对萘吸附的 n 值为 1.080 9, 表明壤土对萘的吸附为线性。随着温度的升高, 壤土对菲和萘吸附的 n 值均小于 1, 总的来说壤土对菲和萘的吸附过程为非线性。deBoer-Zwikker 方程中壤土对菲和萘的起始吸附势 ε_0 大小基本接近, 说明壤土对菲和萘吸附起始时

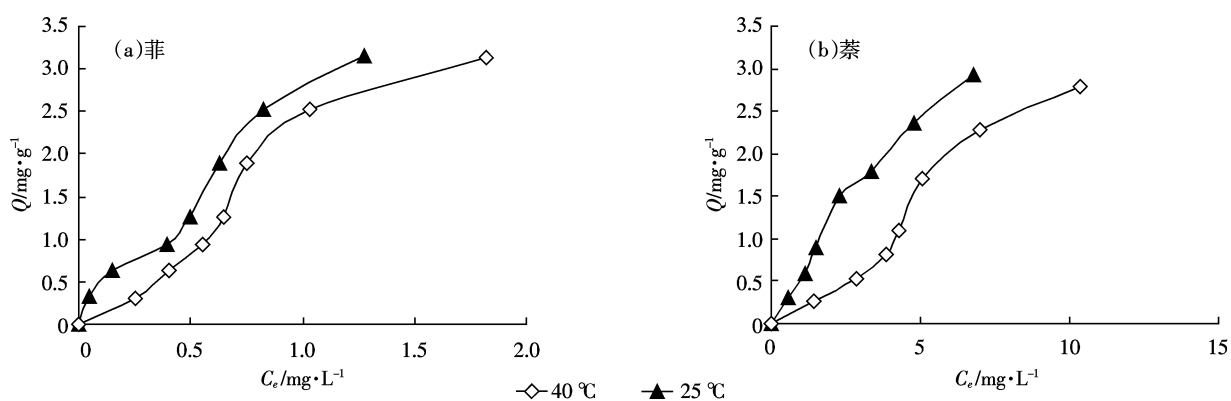


图 1 壤土对菲和萘的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of phenanthrene and naphthalene on Lou soil

表 1 菲和萘在土壤上的等温吸附方程参数

Table 1 Isothermal equations of phenanthrene and naphthalene sorption on Lou soil

名称	温度/°C	Henry 方程		Freundlich 方程			de Boer-Zwikker 方程	
		$K_d/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2	ε_0	R^2
菲	25	2 672.9	0.963 1	2.428 3	1.406 5	0.959 7	5 709.446	0.985 2
	40	1 928.5	0.916 7	2.010 5	0.801 5	0.937 4	5 997.827	0.942 4
萘	25	479.2	0.954 0	0.568 0	1.080 9	0.979 6	5 712.075	0.978 9
	40	280.5	0.945 1	0.161 7	0.774 8	0.960 5	5 710.760	0.946 0

具有相同的吸附能力。由于壤土属于一种极性吸附剂,通过有机质的分配和表面点位的范德华力(即双模式^[1])吸附非极性的菲和萘形成第一层,这层非极性分子通过极性吸附剂的诱导产生偶极,而后者又使第二层中的分子诱导成为偶极子^[23],这样继续下去,即壤土对菲和萘的吸附是多分子层吸附。

菲和萘在壤土上的吸附可用 Henry 方程来描述,方程中的分配系数即相当于平衡常数。液相为水溶液,溶液中菲和萘的浓度较低,每升水溶液即相当于每千克,所以菲和萘在水溶液和壤土中的分配系数($K_d/L \cdot kg^{-1}$)可认为是没有量纲的常数,即为标准分配平衡常数。根据标准状态下标准 Gibbs 自由能变 ΔG° 与标准平衡常数的关系式^[11,24]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (5)$$

将表 1 中不同温度下的 K_d 值代入(5)式,所得 ΔG° 见表 2。在式(5)中, R 为气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为绝对温度, K; K_d 为 Henry 模型的平衡吸附常数。

根据化学反应等压方程可进一步计算吸附过程的焓变 ΔH° ,公式如下:

$$\ln \frac{K_{d2}}{K_{d1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

将 T_1, T_2 温度下的分配系数代入上式计算得到焓变 ΔH° (表 2)。然后根据吉布斯自由能改变量 ΔG° 、焓变 ΔH° 、熵变 ΔS° 三者的关系式 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,即可根据式(7)计算出不同温度下吸附过程的 ΔS° 见表 2。

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (7)$$

从热力学角度,吸附自由能变 ΔG° 是吸附驱动力和吸附优惠性的体现,体现了吸附推动力的大小,

其大小取决于焓因素和熵因素。表 2 表明,壤土对菲和萘吸附过程 $\Delta G^\circ < 0$,说明吸附是一个自发过程; $\Delta H^\circ < 0$,说明吸附是放热过程,并且熵变 $\Delta S^\circ < 0$,说明焓变是壤土吸附菲和萘的驱动力。吸附焓的变化与吸附质和吸附剂之间的范德华力有关,表 2 中焓变值的大小进一步说明吸附过程是分子间力起作用的物理吸附;吸附熵的变化反映了吸附质分子的自由度,熵变为负值说明吸附过程有序度增加,即菲和萘被吸附固定在壤土表面。表 2 中壤土吸附萘的过程熵变的负值相对于菲相差较大,可能因为萘分子小、吸附前在溶液中混乱度高,所以吸附过程其熵变的负值就大。

表 2 菲和萘在壤土上的吸附热力学函数

Table 2 Thermodynamic parameters for phenanthrene and naphthalene sorption on Lou soil

样品	温度/K	$\Delta G^\circ/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^\circ/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\circ/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
菲	298	-19.560	-20.128	-1.907
	313	-19.694		-1.386
萘	298	-15.300	-33.024	-59.449
	313	-14.675		-58.530

2.3 pH 和离子强度对壤土吸附菲和萘的影响

图 2 为不同 pH 值下壤土对菲和萘的吸附等温线。从图 2 可以看出,相对于 pH 为 8 时的吸附等温线,随着 pH 降低,壤土对菲与萘的吸附量均增加。溶液的 pH 值往往能通过影响土壤表面状态及溶质分子在溶液中的形态,对吸附剂吸附水环境中污染物的行为造成影响。对吸附质菲和萘来说,溶液的 pH 不会影响二者的分子形态;但对吸附剂土壤来说,pH 值的变化会影响土壤中腐殖物质的形态,降低 pH 会改变土壤腐殖质结构,如土壤中的 HA 会以固体形态与土壤粘粒结合^[25],有利于吸附疏水性的菲和萘分子,

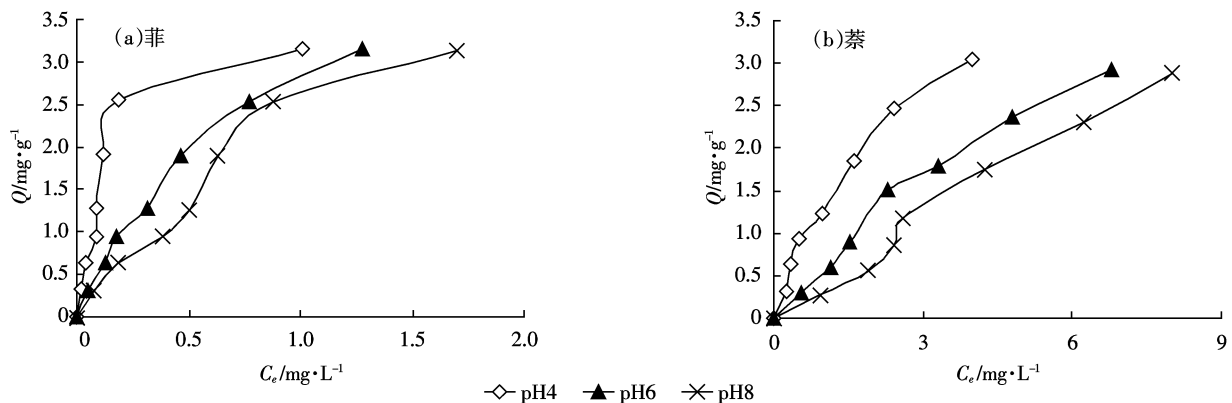


图 2 pH 对壤土吸附菲和萘的影响

Figure 2 Effect of pH on phenanthrene and naphthalene sorption on Lou soil

因此降低 pH 有助于疏水性有机物在土壤腐殖物质上的吸附。另外,王进文等研究结果表明,菲在酸性条件下在蒙脱土上的吸附远大于碱性条件^[3],归因于酸化使得蒙脱土层间 SiO₂ 的片层结构变得疏松,层间距离增加,从而有机物质更容易进入其片层结构中,使吸附效果得到一定强化^[26]。本研究用壤土含有一定量的伊利石,类似于蒙脱土结构,因此壤土在酸性条件下对菲和萘具有较强的吸附能力也可能与伊利石层间距离在酸性条件下增加有关。

图 3 显示盐离子浓度对壤土吸附菲和萘的影响,当溶液中 NaCl 的浓度从 0 mol·L⁻¹ 变化到 0.5 mol·L⁻¹,壤土对菲和萘的吸附量均显著增加。这是因为盐离子浓度即离子强度的增加通常会降低非极性或弱极性有机物的水溶解度,这称为盐析作用^[12,27],溶解度的降低促进非极性化合物菲和萘在土壤中的吸附。壤土中的一些水溶性有机质成分(如富里酸 FA)也能够发生盐析作用,使得非极性即疏水有机物更易于向其中分配,从而更有利于疏水有机物菲和萘的吸附。Turner 等^[12,28]认为离子强度的增加可以压缩

沉积物表面双电层,也可以使得有机质结构发生变化,从而增强对污染物的吸附能力。由此可知,离子强度的增加同样会压缩壤土中粘粒表面及有机质表面的双电层结构,使得土壤表面负电荷量降低,乃至接近等电点,从而更有利于吸附疏水性有机物菲和萘。

另外,对于本研究所用的石灰性土壤来说,pH 的降低,导致土壤中 CaCO₃ 的解离,溶液中 Ca²⁺浓度增加,也就是说溶液 pH 的降低增加了溶液的离子强度,同样的原因促进了壤土对菲和萘的吸附。

2.4 CaCO₃ 对壤土吸附菲和萘的贡献

图 4 表明,将每克 CaCO₃ 和壤土对菲和萘的吸附等温线进行比较发现,CaCO₃ 对菲和萘具有较强的吸附能力,而且吸附等温线非线性程度较高。王劲文等^[3]研究的粘土矿物特别是高岭土对菲也具有具有较强的吸附能力。目前,关于无机矿物对疏水性化合物的吸附机制还没有明确的认识,Su 等^[29]认为,非极性有机物通过色散力向亲水性矿物界面所形成的“水膜”中的分配,导致了此类污染物在矿物表面吸附的发生。在实际土壤环境中,形成的土壤有机质-无机矿物复合

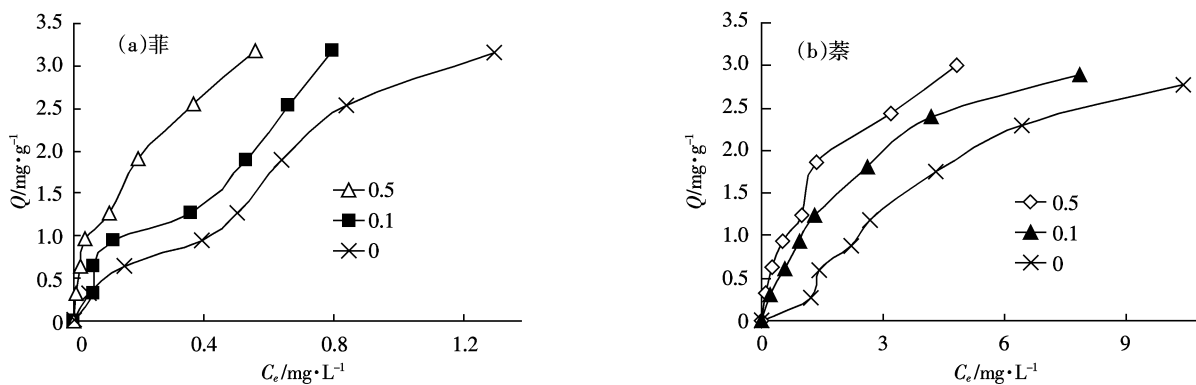


图 3 离子强度对壤土吸附菲和萘的影响

Figure 3 Effect of ionic strength on phenanthrene and naphthalene sorption on Lou soil

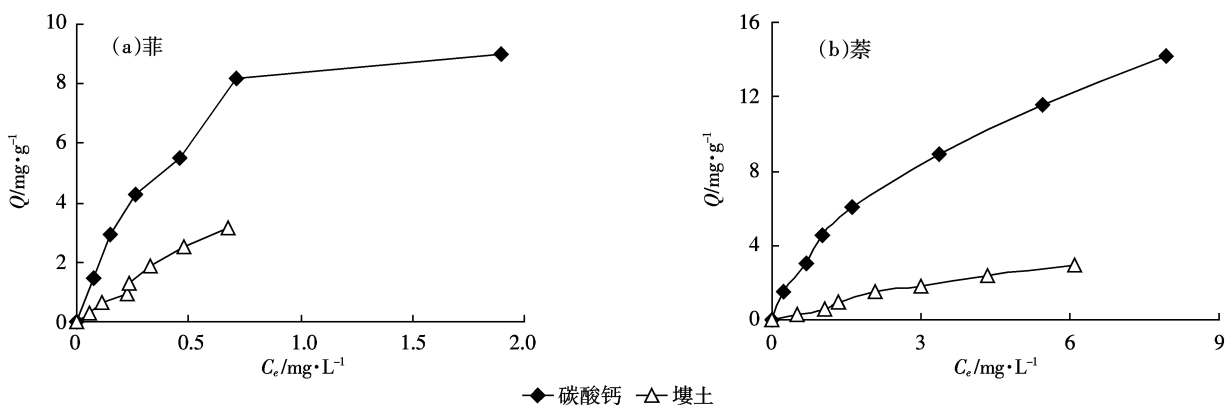


图 4 CaCO₃、壤土对菲和萘的吸附等温线比较

Figure 4 Adsorption isotherms of phenanthrene and naphthalene on Lou soil and CaCO₃

体对于憎水有机物的吸附往往也具有重要的影响,无机矿物由于有机物的结合使其疏水性增加,所以更有利于吸附憎水性的有机污染物。这也是土壤环境中无机矿物吸附有机物的一个重要机制。

分别使用 Henry、Freundlich 和 deBoer-Zwicker 模型拟合 CaCO_3 吸附菲和萘的等温线,结果见表 3。Freundlich 和 deBoer-Zwicker 模型均能较好地描述菲和萘在 CaCO_3 上的吸附行为;而 Henry 模型的相关系数 R^2 较小。在采用 Freundlich 模型的拟合中, n 值大于 1.5,说明 CaCO_3 对菲和萘的吸附为非线性吸附,这意味着随着吸附态菲和萘分子的增多, CaCO_3 对菲和萘的吸附能力增强。根据 deBoer-Zwicker 极化模型理论^[23],由于 CaCO_3 是一种离子型的吸附剂,具有亲水性的极化表面,会使非极性的分子产生诱导偶极矩,它与表面的相互作用导致第一层吸附,这层吸附态菲和萘使亲水性的 CaCO_3 表面变为疏水性,更易与溶液中的非极性分子结合使其也产生诱导偶极矩,形成第二层吸附,这样继续下去,菲和萘在 CaCO_3 表面可形成多分子层吸附。这种吸附机制和 Su 等^[29]提出的“水膜”分配实质上是一致的。

根据壤土中 CaCO_3 的含量($75.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)可知,每克壤土含有 CaCO_3 0.0755 g ;又根据图 4 中数据计算可知,在不同浓度范围内,每克壤土中 CaCO_3 吸附菲的百分比在 16%~35%之间,而吸附萘的百分比在 30%~40%之间。由此可见,在石灰性土壤中 CaCO_3 对疏水性有机物吸附的贡献不可忽略。

3 结论

(1)菲和萘在壤土上的吸附等温线为非线性, Freundlich 方程最符合其吸附行为。

(2)温度升高,吸附量下降;菲和萘在壤土上的吸附是自发的放热过程,吸附过程熵值减小,焓变是吸附过程的驱动力。

(3)壤土对菲和萘的吸附量随着 pH 值的增加而降低,随着离子强度的增加而增加。

(4)壤土中 CaCO_3 对菲和萘的吸附具有较高的贡献,在对多环芳烃污染的石灰性土壤进行修复时,考

虑土壤对菲和萘的吸附特性很重要。

参考文献:

- [1] 党志,于虹,黄伟林,等.土壤/沉积物吸附有机污染物机理研究的进展[J].化学通报,2001,64(2):81-85.
DANG Zhi, YU Hong, HUANG Wei-lin, et al. Progress of adsorption mechanism of organic pollutants by soil/sediment[J]. *Journal of Chemistry*, 2001, 64(2):81-85
- [2] 吴文伶,孙红文.菲在沉积物上的吸附-解吸研究[J].环境科学,2009,30(4):1133-1138.
WU Wen-ling, SUN Hong-wen. Sorption and desorption of phenanthrene on sediments[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(4):1133-1138.
- [3] 王劲文,刘文,巩莹,等.菲与吡啶在沉积物及粘土矿物上的吸附行为[J].环境化学,2009,28(2):185-190.
WANG Jin-wen, LIU Wen, GONG Ying, et al. Sorption of phenanthrene and pyridine on sediment and clay minerals[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(2):185-190.
- [4] Feng X, Simpson A J, Simpson M J. Investigating the role of mineral bound humic acid in phenanthrene sorption[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40:3260-3266.
- [5] Bonin J L, Simpson M J. Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: The result of structure or conformation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41:153-159.
- [6] Su Y H, Zhu Y G, Sheng G, et al. Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals: Silica and alumina[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40:6949-6954.
- [7] Onken B M, Traina S J. The sorption of pyrene and anthracene to humic acid mineral complexes: Effect of fractional organic carbon content[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26:126-131
- [8] 周尊隆,卢媛,孙红文.菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J].农业环境科学学报,2010,29(3):476-480.
ZHOU Zun-long, LU Yuan, SUN Hong-wen. Sorption kinetics and isotherms of phenanthrene in charcoals with different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3):476-480.
- [9] 朱利中,陈保梁,沈韩燕,等.双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能[J].中国环境科学,1999,19(4):325-329.
ZHU Li-zhong, CHEN Bao-liang, SHEN Han-yan, et al. Property of dual-cation organobentonites to remove organic compounds from water[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(4):325-329.
- [10] Hwang S, Cutright T J. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy loam soil[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117:371-378.

表 3 菲和萘在 CaCO_3 上的等温吸附方程参数(25 °C)

Table 3 Isothermal equations of phenanthrene and naphthalene sorption on CaCO_3

名称	Henry 方程		Freundlich 方程			deBoer-Zwicker 方程	
	$K_H/L \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2	ϵ_0	R^2
菲	614	0.390 5	2.178	1.764	0.922 5	5 700.25	0.955 6
萘	1 854	0.852 0	3.857	1.606	0.993 0	5 713.39	0.982 8

- [11] 石 辉, 孙亚平. 萘在土壤上的吸附行为及温度影响的研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(2): 308-313.
SHI Hui, SUN Ya-ping. The adsorption process of naphthalene in soils and the effect of temperature[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(2): 308-313.
- [12] 展惠英, 袁建梅, 蒋煜峰, 等. 菲和萘在黄土上的吸附等温线和吸附热力学[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(4): 49-52.
ZHAN Hui-ying, YUAN Jian-mei, JIANG Yu-feng, et al. Sorption isotherms and sorption thermodynamics of phenanthrene and naphthalene on loess soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2004, 4(4): 49-52.
- [13] 汪 磊, 吴颖虹, 孙红文, 等. 黄河兰州段悬浮颗粒物对菲的吸附行为研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(4): 1-3.
WANG Lei, WU Ying-hong, SUN Hong-wen, et al. Sorption of phenanthrene on suspended particles in Lanzhou section of Yellow River[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 29(4): 1-3.
- [14] 袁慧诗, 潘 波, 刘文新, 等. 多环芳烃在全土及其碱提残余物上的吸附行为[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 154-158.
YUAN Hui-shi, PAN Bo, LIU Wen-xin, et al. Sorption behaviours of polycyclic aromatic hydrocarbons on whole soil and humin fraction[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(2): 154-158.
- [15] Kohl S D, Rice J A. Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(8): 929-936.
- [16] 渠 康, 宋庆国, 杨勋兰, 等. 黄河兰州段沉积物对萘和 BHT 的吸附解吸特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 113-116.
QU Kang, SONG Qing-guo, YANG Xun-lan, et al. Sorption and desorption characteristics of naphthalene and BHT on the sediment from Lanzhou part of Yellow River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 113-116.
- [17] 王 郁, 李咏梅, 林逢凯, 等. 黄浦江底泥对多环芳烃吸附机理的研究[J]. 环境化学, 1997, 16(1): 15-22.
WANG Yu, LI Yong-mei, LIN Feng-kai, et al. Study on adsorption mechanism for PAHs onto sediments in Huangpu River[J]. *Environmental Chemistry*, 1997, 16(1): 15-22.
- [18] 李咏梅, 王 郁, 林逢凯, 等. 多环芳烃在天然水体中的自净机理研究: 沉积物对多环芳烃的吸附过程模拟[J]. 中国环境科学, 1997, 17(3): 208-211.
LI Yong-mei, WANG Yu, LIN Feng-kai, et al. Study on self-purification mechanism for PAHs in natural water system: Modelling of adsorption process for PAHs on sediments[J]. *China Environmental Science*, 1997, 17(3): 208-211.
- [19] 吴宏海, 卢燕莉, 杜 娟, 等. 红壤中矿物表面对腐殖质吸附萘的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(6): 539-543.
WU Hong-hai, LU Yan-li, DU Juan, et al. The effects of mineral surfaces in red soils upon the sorption of naphthalene by humics [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2007, 26(6): 539-543.
- [20] 高彦征, 熊 巍, 凌婉婷, 等. 重金属污染的长春水田黑土对菲的吸附作用[J]. 中国环境科学, 2006, 26(2): 161-165.
GAO Yan-zheng, XIONG Wei, LING Wan-ting, et al. The sorption of phenanthrene by heavy metal contaminated Changchun water field black soils[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(2): 161-165.
- [21] 孟昭福, 杨亚提, 龚 宁, 等. CTMAB 对壤土表面的修饰机制[J]. 土壤通报, 2008, 39(5): 1002-1006.
MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, GONG Ning, et al. Modification mechanism of CTMAB on surface of Lou soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(5): 1002-1006.
- [22] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(1): 102-109.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu^{2+} and Pb^{2+} electrostatic and specific adsorptions of constant charge colloids[J]. *Chinese Acta Petrologica Sinica*, 2003, 40(1): 102-109.
- [23] 顾惕人, 朱 瑶, 李外郎, 等. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 321-328.
GU Ti-ren, ZHU Yao, LI Wai-lang, et al. Surface Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003: 321-328.
- [24] Krishna B S, Murty S R, Jaiprakash B S. Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(1): 230-236.
- [25] 平立凤, 骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展[J]. 土壤, 2005, 37(4): 362-369.
PING Li-feng, LUO Yong-ming. Effects of organic matter on environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Soils*, 2005, 37(4): 362-369.
- [26] 刘 云, 董元华, 马毅杰. 坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(4): 351-358.
LIU Yun, DONG Yuan-hua, MA Yi-jie. Acid activation mechanism of palygorskite clay and its related factors[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2007, 26(4): 351-358.
- [27] Means J C. Influence of salinity upon sediment water partitioning of aromatic hydrocarbons[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 51: 3216.
- [28] Turner A. Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modeling[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 314: 599-612.
- [29] Su Y H, Zhu Y G, Sheng G, et al. Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals: Silica and Alumina[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 6949-6954.