不同粒径沉积物对 1, 2, 4, 5-四氯苯的吸附 / 解吸特性*

舒月红** 黄小仁2 贾晓珊2 吴宏海1

(1 华南师范大学化学与环境学院,广州, 510635, 2 中山大学环境科学与工程学院,广州, 510275)

摘 要 采用静态吸附实验,研究不同粒径沉积物的基本性质及其对 1,2,4,5-四氯苯吸附 解吸性能的影响. 结果表明,不同粒径沉积物所含天然有机质 (NOM) 质和量的不同,导致其对 1,2,4,5-四氯苯吸附性能的不同.颗粒最细的沉积物因其主要结合聚合度较低的无定型腐殖物质,导致 1,2,4,5-四氯苯吸附等温线的非线性程度最低,在沉积物上的吸附亲和力和吸附-解吸滞后现象也最弱. 而颗粒最粗的沉积物因为含有一些煤炭和木炭等高比表面积的碳黑类物质,NOM 聚合度较高,导致 1,2,4,5-四氯苯吸附等温线的非线性程度最高,在沉积物上的吸附亲和力和吸附-解吸滞后现象也最强. 而粒径中等的沉积物本身的性质和吸附性能介于颗粒最粗和最细的两种组分之间.

关键词 沉积物, 粒径, 1,2,4,5-四氯苯, 吸附 /解吸.

吸附 解吸是影响疏水性有机污染物 (HOCs)在河流以及地下水体中迁移、转化和归宿的重要因素 之一,而一个更为重要的影响因素就是沉积物中粒径的分布.不同粒径的沉积物具有不同的比表面积 和物理化学性质,主要活性组分的含量也有所不同,目前,针对沉积物粒径大小对 HOCs吸附 解吸 的影响还缺乏一致的看法^[1-5].

本研究从沉积物不同粒经组分的特性出发,探讨不同粒径沉积物对 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上吸 附 解吸的影响.

1 实验部分

1.1 沉积物样品的筛分和测定

沉积物样品采自珠江猎德断面.采集 0—20m 的表层柱状沉积物,去掉碎石、植物残体等杂物, 自然风干后贮存于冰箱中备用.

将沉积物样品筛分为粒径大于 0.5mm 和小于 0.5mm 两部分,再将粒径小于 0.5mm 的部分筛分为: 0.5-0.25mm, 0.25-0.125mm, 0.125-0.063mm和小于 0.063mm.

用重铬酸钾氧化法测定样品的总有机碳 (TOC)含量. 用 Heraeus CHN-O-RAP ID 元素分析仪对样 品进行元素分析,以计算沉积物样品中天然有机质 (NOM)的极性指数 (O+N)/C. 采用 APAS-2000型 比表面及孔径分析仪测定样品的 N_2 -BET 比表面积 (SSA).

1.2 吸附 解吸实验

1,2,4,5 四氯苯贮备液中加入少量甲醇以增加溶解度,控制其在吸附液中的体积比不超过 2%,以防止共溶质效应.背景溶液: 0.005m ol· Γ^1 的 CaCl以保持溶液中一定的离子强度, 5mg• Γ^1 的 HgCl以抑制微生物活性, 5mg• Γ^1 的 N dH CO₃溶液维持 pH 值在 7.0左右. 将 1,2,4,5 四氯苯的贮备 溶液按比例加入到背景溶液中,按需要配制成不同浓度的吸附溶液.

吸附实验 在 20m 1玻璃样品瓶中,加入一定量的沉积物样品,再准确加入一定浓度的 1,2,4,5-四氯苯吸附液,在 25℃下,于 150 r•m in⁻¹的摇床内恒温振荡 48h(动力学实验证明,在此时间内所 有体系的吸附率能达到 95% 以上),再于 3500r•m in⁻¹转速下离心 20m in 上清液用正己烷萃取、无 水硫酸钠干燥,气相色谱测定 1,2,4,5-四氯苯的浓度.

使用美国 HP公司的 HP 6890 plus型气相色谱仪和 ECD检测器进行液相中 1,2,4,5 四氯苯浓度的

测定. 气相色谱仪的工作条件为: HP-5色谱柱 (30m × 0.32mm × 0.25μm), 载气为高纯氮气, 流速为 2m l• m in⁻¹.

解吸实验 吸取 90% 左右的上清液,加入等量的背景溶液 (用称重法确定). 在上述条件下振荡 48h,萃取,然后测定 1,2,4,5四氯苯的浓度. 1,2,4,5四氯苯的萃取回收率为 96.2%.

所有实验分别重复两次.

2 结果与讨论

2.1 不同粒径沉积物样品的分析

表 1列出了不同粒径沉积物样品的 TOC、比表面积和 NOM 的极性指数 (0+N) /C 由表 1可以看 出,颗粒最细的沉积物 (< 0.063mm)和颗粒最粗的沉积物 (0.5-0.25mm)的有机碳含量最高,粒径 中等的两种组分有机碳含量也处于中间位置. 从表 1还可以看出,四种样品比表面积的大小也表现出 与其有机碳含量完全一致的规律. 这可能是由于不同粒径大小的沉积物颗粒所含有的和 (或)结合的 NOM 类型和性质不同造成的.

	Table 1	Selected phy	sicochem ical proper	ties of sediment sa	m ples	
沉积物样品	重量分数 1%	TO C /%	POM 分数 1%	AOM 分数 1%	SSA $/m^2 \cdot g^{-1}$	(O+N) /C
< 0. 5mm	100	2. 85	—	_	11.14	0.85
0.5—0.25mm	44.3	3. 32	81. 7	18. 3	13. 54	0.77
0. 25— 0. 125mm	23 9	2. 15	58. 2	41.8	7.90	0.84
0. 125— 0. 063mm	17.0	1. 87	67.4	32. 6	7. 25	0. 80
< 0. 063mm	14 8	3. 73	13. 1	86. 9	15. 72	1.02

表 1 沉积物样品的部分理化性质

注: FOM 为颗粒态有机质, AOM 为无定型有机质, SSA 为比表面积.

表 1显示, NOM 极性指数的大小关系为: (0.5-0.25mm) < (0.125-0.063mm) < (0.25-0.125mm) < 0.063mm. 极性指数是 NOM 聚合度大小的有效表征, 极性指数愈大, NOM 的聚合度就愈小. 本研究中, 颗粒最细的沉积物 (< 0.063mm)因含有大量非常细小的粘土成分, 具有较高的比表面积, 因此, 结合了大量的无定型腐殖物质 (AOM 占 86.9%), 导致其 TOC含量也较高, NOM 聚合度也相对较低; 相反, 颗粒最粗的沉积物 (0.5-0.25mm)则是因为含有一些高比表面积碳黑类物质的缘故 (POM 占 81.7%), 所以比表面积较高, 有机碳含量也高, 其相应的 NOM 聚合度也高; 而粒径中等的两种沉积物的有机碳含量、比表面积和 NOM 聚合度也处于中等, 这可能是由于它们本身颗粒大小和所结合的有机质类型、含量也处于中等的缘故.

2.2 沉积物颗粒大小对 1,24,5四氯苯吸附平衡的影响

1,2,4,5四氯苯在不同粒径沉积物上的吸附等温线见图 1的实线.图 1的曲线为 Freundlich模型 拟合所得,其参数列于表 2 为了比较不同粒径沉积物之间的吸附行为,计算了不同平衡浓度(C_e)时 的 K_{oc} 值(见表 2).由图 1和表 2可以看出,所有吸附体系的吸附等温线均显示出不同程度的非线性 (n在 0.560—0.771之间),Freundlich模型能够较好地拟合所有的等温线数据(R^2 大于 0.939).表 2 的结果表明,颗粒最粗的沉积物 n值最小,为 0.560,而颗粒最细的沉积物(< 0.063mm)的 n值最 大,为 0.771,其它两种粒径沉积物的 n值处于这两者之间.极性指数的大小关系为:(0.5— 0.25mm)<(0.125—0.063mm)<(0.25—0.125mm)<0.063mm,这说明 NOM 的极性指数(O + N)/C 愈大,相应组分等温线的 n值就愈大,也就是说沉积物 NOM 的聚合度愈大,其等温线的非线性程度 就愈大.颗粒最细的沉积物(< 0.063mm)因结合大量的无定型腐殖物质,因此,其 NOM 的聚合度也 相对较低,导致其吸附等温线的非线性程度也较低;相反,颗粒最粗的组分(0.5—0.25mm)因含有碳 黑类物质,其 NOM 的聚合度也高,非线性程度也高.而另外两种处于中间粒径范围的沉积物,其对 1,2,4,5四氯苯的吸附特性也处于最粗和最细的组分之间.



■吸附 ●解吸 Fig. 1 1, 2, 4, 5 tetrachlorobenzene sorption and desorption data and Freundlich isotherms

表 2	124	4.5 四氯苯在不同粒径沉积物上的吸附等温线参数及	K 值	

obtained for sediment with different particle sizes

Table 2Sorption isotherm parameters and K_{oc} values of 1, 2, 4, 5- tetrach brobenzene for
sed in ent with different particle sizes

粒复苏国	Freund lich模型: $q_e = K_f C_e^n$			$K_{\rm oc}~(\times 10^3)$ /l• kg ⁻¹			
	$K_{\rm f}$	n	$n R^2 C_e = 0.01 \text{mg} \Gamma^1 C_e$		$C_{\rm e} = 0.05 {\rm m g}^{\bullet}$ Γ^{-1}	$C_{\rm e} = 0.25 {\rm m g}^{\bullet} {\rm r}^{-1}$	
0. 5— 0. 25mm	0. 088	0.560	0. 956	20.05	9. 88	4. 87	
0. 25— 0. 125mm	0.062	0.637	0. 939	15. 22	8. 49	4. 73	
0. 125– 0 063mm	0. 056	0.620	0.967	17. 19	9. 33	5. 06	
< 0. 063mm	0. 136	0.771	0. 999	10. 46	7. 24	5. 01	

图 2显示的是不同粒径的沉积物在 1, 2, 4, 5-四氯苯不同平衡浓度 (C_e 分别为 0.01 mg• Γ^1 ,

0. 05mg• Γ^1 , 0. 25mg• Γ^1)下 K_{oc} 值与其相应 n 值 的关系.图 2表明, 在较低的两个平衡浓度时, K_{oc} 值与其相应的 n 值呈明显的反相关关系; 而在较高 浓度时,各种体系中的 K_{oc} 值都趋于一致,这可能是 K_{oc} 值与体系的吸附过程有关,在低浓度范围,孔隙 填充的吸附机制占主导地位,导致了非线性吸附现 象,因而吸附亲和力 (K_{oc})也较大,而随着吸附体系 中溶质浓度的升高,分配作用渐渐支配着吸附过 程,因此,各吸附体系的 K_{oc} 值也逐渐降低,最后趋 于一致.

另外, *K*_odi也依赖于吸附剂的 NOM 类型. 从表 2 可以看出, 含有碳 黑 类 POM 的吸附体系对 1, 2, 4, 5 四氯苯的吸附亲和力最高 (*K*_odi最大), 表 明有限的表面吸附位点和 (或)孔隙填充机制使表面



Freundlich参数 n的关系

 $\blacksquare C_e = 0.01 \text{mg} \cdot l^{-1} \bullet C_e = 0.05 \text{mg} \cdot l^{-1} \bullet C_e = 0.25 \text{mg} \cdot l^{-1}$

Fig 2 Organ ic content normalized distributed coefficient versus Freund lich exponent *n*

吸附控制着吸附过程^[4 6]. 而对于主要结合无定型 NOM 的小于 0.063mm 的组分来说, K_{oc} 值最小, 等 温线的线性程度也相对较高, 这是由于 1, 2, 4, 5-四氯苯在无定型 NOM 中分配作用的缘故.

Gustafsson等^[7]发现,对于去掉的部分碳黑类 NOM 的吸附剂来说,菲的 K_{oc} 值要比未去掉碳黑类 NOM 的体系低近 2个数量级.当然,本研究未能具体而定量的区分不同类型的 NOM 对吸附的相对贡献,只是对其大致趋势进行了比较讨论.

2.3 沉积物粒径大小对 1.2.4.5 四氯苯解吸滞后行为的影响

解吸等温线的 Freundlich模型参数列于表 3 由表 3可以看出, Freundlich模型也能很好地拟合解 吸实验数据. 另外, 从表 2和表 3还可以看出, 1,2,4,5四氯苯的解吸等温线中*K*,值比其相应的吸附 等温线中的 *K*,值要大,说明其在实验中不同粒径的沉积物上存在明显的解吸滞后现象.

Huang^[8]定义了滞后系数 (Hysteresis Index, HI):

$$H I = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} |_{T, C_e}$$

式中, q_e^s 和 q_e^d 分别为吸附和解吸过程中, 在一定的温度 (T)和浓度 (C_e) 下, 1,2,4,5四氯苯在沉积 物上的吸附量.

在温度为 25 ℃, *C*。值分别为 0.01, 0.05和 0.25mg• 「¹的条件下, 计算 1, 2, 4, 5-四氯苯的滞后 系数 (表 3). 结果表明, 1, 2, 4, 5-四氯苯在沉积物上的 H I值按如下顺序依次降低: (0.5-0.25mm) >(0.125-0.063mm)>(0.25-0.125mm)> 0.063mm以下, 这与上述几种沉积物的 NOM 极性指数 (0 + N)/C的升高顺序一致, 1, 2, 4, 5-四氯苯在沉积物上解吸滞后现象随着不同粒径沉积物中 NOM 极性指数的升高而降低, 或者说是随着 NOM 聚合度的增大而升高.

表 3 1, 2, 4, 5-四氯苯在不同粒径沉积物上的解吸等温线参数及滞后系数

Table 3	Desorption	isotherm	param e ters	and hysteresis	ind ices	of 1,	2, 4,	5- teti	ach b ro	benzene
		for	e ord in ontw	ith different na	rticle ei	700				

粒径范围	Freundlich模型			滞后系数(HI)			
	$K_{\rm f}$	n	R^2	$C_{\rm e} = 0.01 {\rm m g}^{\bullet}$ Γ^{-1}	$C_{\rm e} = 0.05 {\rm m g}^{\bullet}$ Γ^{-1}	$C_{\rm e} = 0.25 {\rm m g}^{\bullet} {\rm r}^{-1}$	
0. 5— 0. 25mm	0.112	0.514	0. 965	0. 574	0. 462	0. 357	
0. 25— 0. 125mm	0.073	0.616	0. 981	0. 303	0. 260	0. 218	
0. 125—0 063mm	0.064	0. 577	0. 986	0. 402	0. 308	0. 221	
< 0. 063mm	0. 141	0.728	0.957	0. 269	0. 184	0. 104	

本研究中,颗粒最粗的沉积物 (0.5-0.25mm)因含有聚合度很高的碳黑类 NOM,因此,滞后现 象最为明显,而颗粒最细的沉积物 (< 0.063mm)由于结合大量的无定型腐殖物质,导致 NOM 的聚合 度较低,所以滞后现象最不明显,其它两种中等颗粒大小的沉积物,因其 NOM 聚合度也处于中等的 缘故,所以表现出的滞后现象也处于最粗和最细的沉积物之间.

3 结论

(1)颗粒最细的沉积物 (< 0.063mm)中主要无机组分为非常细小的粘土成分,因而具有较高的 比表面积,最容易结合大量的无定型腐殖物质,所以 TOC 含量也较高,NOM 的聚合度也相对较低. 而颗粒最粗的沉积物 (0.5-0.25mm)含有一些高比表面积的碳黑类物质,所以比表面积较高,有机碳 含量也较高,其相应 NOM 的聚合度也高;而粒径中等的两种沉积物的有机碳含量、比表面积和 NOM 聚合度都处于中等,这是由于它们本身粒径大小和所结合的有机质类型、含量也处于中等的缘故.

(2) 1, 2, 4, 5-四氯苯在颗粒最细的沉积物 (< 0.063mm)上吸附等温线的非线性程度最低,对1,
2, 4, 5-四氯苯的吸附亲和力最弱(K_{oc}值最小),解吸滞后现象也较弱;相反,颗粒最粗的沉积物(0.5-0.25mm)因含有演化程度较深的碳黑类物质,相应其 NOM 的聚合度也高,非线性程度也高,
对1, 2, 4, 5-四氯苯的吸附亲和力最强(K_{oc}值最大),解吸滞后现象也最强.

参考文献

- [1] Fontain e T A, Moore T D, Burgoa B, Distributions of Contam inant Concentrations and Particle Size in Fluvial Sediment [J]. Wat. Res., 2000, 34: 3473-3477
- [2] Angus J R. Jones K C, The Effects of Particle Size Organic Matter Content Crop Residues and Dissolved Organic Matter on the Sorption K inetics of Atrazine and Isoproturon by Clay Soil [J]. Chemosphere, 1996, 32: 2345-2358
- [3] Zhou Y, Liu R, Tang H, Sorption Interaction of Phen anthrene with Soil and Sediment of Different Particle Sizes and in Various CaCl₂ So https://doi.org/10.1016/j.2004
 [3] Journal of Colloid and Interface Science, 2004
 270
 270
 37–46
- [4] WeberW J Jr, HuangW, A distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distributed Relationships under Nonequilibrium Conditions [J]. Environ. Sci. Technol., 1996 30 881-888
- [5] Muller R N, Tisue G T, Preparative-Scale Size Fractionation of Soils and Sediments and an Application to Studies of Plutonium Geochemistry [J]. Soil Sci., 1997, 124 (4): 191–198
- [6] Xia G, BallW P, Adsorption-Partitioning Up take of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Solbent [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 262-269
- [7] Gustafson Ö, Haghseta F, Chan C et al, Quantification of the D ilute Sed in entary Soot Phase Implications for PAH Speciation and B ior availability [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 203-209
- [8] Huang W, Weber W J Jr, A D istributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 10 Relationships between Desorption, Hysteresis, and the Chemical Characteristics of Organic Domains [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 2562-2569

SORPTION /DESORPTION CHARACTER ISTIC OF 1, 2, 4, 5-TETRACHLOBENZENE ON SED MENT OF DIFFERENT GRAIN DIAMETER SIZES

SHU Yue-hong¹ HUANG Xiao-ren² JIA Xiao-shan² WUH ong-ha i¹

(1 School of Chem istry and Environment South China Normal University, Guangzhou, 510006, China

2 School of Environmental Science and Engineering Sun Yat Sen University, Guangzhou, 510275, China)

ABSTRACT

The sorption experiments were conducted to study the influence of different sediment grain diameter sizes on the sorption/desorption of 1, 2, 4, 5-tetrach brobenzene. The results showed that the subsamples of sediment with different grain diameter sizes contained different types of NOM, which resulted in dissimilar sorption/ desorption characteristics of 1, 2, 4, 5-tetrach brobenzene on them. The subsample with the largest grain size contained predominately coaly, particular organic matter of the highest condensed NOM, which brought on the highest sorption nonlinearity, sorption affinity and sorption-desorption hysteresis. The finest sed in ent subsample with the low est condensed amorphous organic matter exhibited the bw est sorption nonlinearity sorption affinity and sorption-desorption hysteresis. The remaining subsamples showed sorption-desorption behaviors between these extremes

Keywords sed in ent grain diameter size, 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene, sorption/desorption.