

包气带对三氯乙烯的吸附行为研究

刘 菲, 刘明亮, 何江涛

(中国地质大学 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 有机污染物在包气带的吸附行为, 直接影响有机污染物在环境中的迁移、转化等过程。采用浅层和深层包气带样品, 利用批实验的方法研究不同有机碳含量的样品对三氯乙烯(TCE)的吸附行为。研究表明, 包气带表层土壤比深层土壤的有机碳含量高, 可能存在竞争吸附的问题, 说明该土壤的吸附行为是以矿物吸附为主、有机质吸附为辅的类型, 表层土壤的吸附具有较好的线性行为, 不存在饱和吸附量; 深层土壤有机碳含量低, 其吸附为非线性的。

关键词: 包气带; 三氯乙烯; 吸附; 有机碳

中图分类号: X703; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0549-04

The adsorption of trichlorinated hydrocarbon in the unsaturated zone

LIU Fei, LIU Ming-liang and HE Jiang-tao

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

Abstract: The adsorption of organic contaminants in the vadose is one of the most important factors affecting their migration and transformation process. Based on batch experiments, this paper deals with the adsorption behavior of trichlorinated hydrocarbon (TCE) on soil samples with different contents of organic carbon. The results indicate that the content of organic carbon in samples from the surface part is higher than that collected from the deep part. Generally speaking, the adsorption capacity increases with the increasing content of organic carbon, but the difference of the adsorption capacity can reach as high as 5 times for samples with the same organic carbon content, suggesting that there probably exists competition adsorption, and that mineral adsorption might be the major mechanism. The adsorption of surface soil fits the linear adsorption well, and there exists no saturated adsorption capacity. In deeper soil with lower organic carbon, however, the adsorption seems to be nonlinear.

Key words: unsaturated zone; trichlorinated hydrocarbon; adsorption; organic carbon

包气带是指地面和第一含水层地下水位之间的土壤介质,包气带介质是地下水水环境系统重要的组成部分,是众多污染物在环境中迁移转化的载体、归宿和蓄积场所。有机污染物在包气带的吸附行为,直接影响有机污染物的迁移、转化等过程(武晓峰等,2000)。有机污染物进入土壤环境以后,会经历挥发、吸附、淋溶、生物和非生物降解、植物摄取等作用,其中吸附作用至关重要,它不仅会导致污染物随水溶液迁移时产生迁移滞后,从而造成地下水不同程度污染,而且会影响有机污染物在地质环境中的不同形态含量和分布,对污染物的挥发、溶解淋滤、降解等其他作用造成不同程度的影响。研

究发现,具有挥发性的有机化合物不但种类繁多,而且化学结构、理化性质和对人体的毒性也都不相同,但它们却有着一些共同的性质,如在常态下多数是容易燃烧和爆炸(除某些卤代烃外)的液体,基本不溶于水,具有挥发性、刺激性和独特的气味以及脂溶性。早期研究认为有机物的吸附通常是吸附到固相表面,但随后的研究表明,有机化合物吸附到颗粒表面后发生了向有机质内部的渗透(占伟等,1998)。腐殖质胶体由于在其界面存在带电荷的极性官能团,因而在含水条件下,土壤/沉积物中的有机质难以从土壤表面截然分开。在大量研究土壤对杀虫剂吸附的基础上,Lamber(1993)最先发现土壤

收稿日期:2007-08-30;修订日期:2007-10-12

基金项目:国家自然科学基金项目(40572146),国家科学技术部项目(2006DFA21180)

作者简介:刘菲(1969-),女,副教授,水文学与水资源专业,研究方向:地下水污染控制与环境监测,E-mail:feiliu@cugb.edu.cn,电话:010-82320920。

有机碳含量直接影响土壤对非极性有机化合物的吸附,认为土壤有机质可能起有机萃取剂的作用。非极性有机化合物在土壤有机质与水之间的分配相当于该化合物在水-与水不相溶的有机溶剂之间的分配。后来一些学者在各自的实验中也都观察到了这种现象。Chiou 和 Chen 发现细小的沉积物颗粒所吸附的有机化合物的浓度与颗粒中所含的总有机碳的量成直线关系(Chiou *et al.*, 1988)。Karickhoff 等(1979)指出,对于给定颗粒大小的沉积物,有机化合物在沉积物和水之间的分配系数直接与沉积物的有机碳含量有关,根据有机碳在沉积物中的含量 f_{oc} ,对分配系数 K_d 进行了标准化,提出了有机碳标准化分配系数 K_{oc} 的概念:

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (1)$$

这样,对给定的有机化合物而言, K_{oc} 值基本保持稳定。Schwarzenbach 等(1981)认为只有当 $f_{oc} > 0.1\%$ 时, K_d 与 f_{oc} 之间才存在上式中的关系。Chiou 等(1998)发现土壤/沉积物中可溶性有机质(Dissolving Organic Matter, DOM)会提高有机污染物在水中的溶解度。有机污染物的溶解度与水中可溶性有机质浓度之间呈线性相关关系。在土壤/沉积物中可溶性有机质一定的情况下,有机污染物在水和溶解性有机质之间的分配系数 K_{dom} 随它在水中溶解度的增加而减小。鉴于土壤/沉积物中可溶性有机质对标准化分配系数 K_{oc} 的影响,Gauthier 等(1987)分别从沉积物和土壤中分离出 14 种不同的胡敏酸和富里酸,然后测定茈在不同的胡敏酸、富里酸在水体系中的 K_{oc} 值。研究结果表明,已溶解的腐殖酸对茈的亲合力随自身芳香性的增加而加强,且腐殖酸的芳香性越高, K_{oc} 值就越小。近期研究认为,有机化合物吸附到固相有机质的模型是固相和液相的分配过程。在这样的模型中,土壤有机质被认为是具有三维空间结构的大分子聚合物,类似于液体的有机溶剂,能使疏水性有机物与之相容从而从水环境中脱离出来(Brusseau *et al.*, 1991)。

氯代脂肪烃是地下水中最常检出的有机污染物,大多数此类污染物都比水重,毒性大,难生物降解,三氯乙烯(TCE)是此类污染物中最具代表性的,研究它的吸附行为具有代表性和实际意义。样品的选择主要考虑土样能有代表性地覆盖研究区的土样性质,本文采用浅层和深层包气带样品,利用批实验的方法研究不同有机碳含量的样品对三氯乙烯的吸附行为。

1 实验与分析方法

1.1 样品

实验用的包气带土样分别来自覆盖研究区的 3 个区域的绿化地表土,代码依次为 XY、ZY、JS; 3 个典型地段不同深度的土样,代码依次为 MJ、HX、BT。XY、ZY、JS 土样是采集地面 0~10 cm 的表土, MJ、HX、BT 土样依次取自地表以下 3、5、20 m。土样采集后去除碎石、败叶等杂质,自然风干 10 d 以上,用研钵捣碎研细,过 2 mm 孔筛后装于棕色广口瓶中备

用,作为一级土样。

1.2 实验方法

本研究采取批实验的实验方法,分别准确称取一系列实验土样 1.000 g 于 20 mL 顶空瓶中,分别加入不同浓度的 TCE 溶液 10 mL 后压盖密封。每一 TCE 浓度组设置一个不加土样的空白控制样。置于恒温水浴振荡器,设定温度 22℃,振荡速度 180 r/min,启动机器,开始计时。待到吸附平衡时间 48 h 后将全部样品同时取出,以 3 200 r/min 离心 20 min,用玻璃注射器取上清液 5 mL,迅速注入 10 mL 顶空瓶中压盖密封。在气相色谱仪中测试溶液中 TCE 的浓度。

1.3 分析方法

与吸附行为关系密切的土壤物化性质主要有 pH 值、含水量、总有机碳含量、阳离子交换容量、土样矿物成分及其相应含量,分析方法如下。pH 值采用玻璃电极法,土样:水 = 1:5,测定仪器为 PHS-3C 型 pH 计。含水量用烘干法测定,所用天平感量为 0.000 1 g。总有机碳含量(f_{oc})采用重铬酸钾外加热-容量法测定,具体原理为:将重铬酸钾和浓硫酸的混合液加入制备好的土样中,立即放入 180℃ 的石蜡溶液中消解 5 min,取出冷却后,用标准硫酸亚铁溶液滴定多余的重铬酸钾,从而求得土样的有机碳含量。阳离子交换容量(CEC)采用乙酸铵-EDTA 法测定,具体原理为:土壤吸收复合体上的钾、钠、钙、镁、氢、铝等阳离子,与提取液中的铵离子进行交换,形成铵质土,过量的醋酸铵-EDTA 用酒精洗掉,然后加固体氧化镁,采用定氮蒸馏法进行蒸馏,蒸馏出的铵被硼酸溶液吸收,用盐酸滴定氨量,即可计算出土壤阳离子交换容量。土样全岩成分分析采用 X 射线衍射法,仪器型号 D/Max-RC(日本理学电机公司)。有机物分析采用美国惠普带有 7694E 顶空进样器和 HP-0601 化学工作站的 HP-6890 气相色谱仪分析,检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$,使用灵敏度较高的 HP-624 色谱柱, ECD 检测器,进样口温度 160℃,色谱柱柱流量 1.0 mL/min,炉温 50℃(保持 1 min),以 10℃/min 升温至 70℃(保持 6 min)检测器 ECD 温度 300℃,顶空进样器条件:Vial 50℃(温度), Loop 60℃(温度), Tr. line 70℃(温度)。

2 土壤理化参数与制备

通过上述方法测得的研究土样基本理化性质见表 1 和表 2。

表 1 土样的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of soil samples

土样	pH 值	含水量/%	CEC/cmole · (100g) ⁻¹	$f_{oc}/\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$
ZY	7.99	1.8	23.60	2.57
XY	7.86	2.4	14.16	1.27
JS	7.67	1.6	19.40	3.22
MJ	6.69	1.4	4.68	0.02
HX	6.74	0.3	4.72	0.09
BT	6.68	0.5	6.29	0.02

表 2 地表土矿物种类和含量 $w_B/\%$

Table 2 Mineral species and compositions of surface soils

土样	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	角闪石	粘土矿物 总量
ZY	37.9	11.1	21.3	4.8	3.4	11.7	19.8
XY	41.0	6.0	15.5	10.7	1.5	2.3	23.0
JS	39.8	8.0	15.7	4.2	0.8	1.1	30.4

气相色谱检测结果表明,6 种包气带一级土样浸泡液中

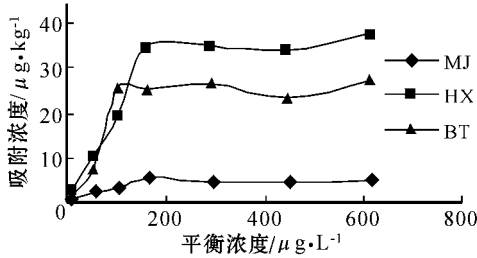


图 1 6 种包气带土样对 TCE 的等温吸附线

Fig. 1 Adsorption isotherm of TCE on six soil samples

小,在整个实验浓度范围内,液相浓度小于 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时吸附已达最大值,吸附浓度基本不再随液相浓度增加。3 种土样的有机碳含量依次为: MJ 和 BT 均为 0.02%, HX 为 0.09%。而从吸附浓度的最大值来看, MJ 土样吸附浓度最小,最大值约为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$; HX 土样吸附浓度最大,最大值约为 35 $\mu\text{g}/\text{kg}$; BT 土样吸附浓度居中,约为 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$,即有机碳含量相同的 MJ 和 BT 土样,吸附浓度的最大值相差约 5 倍。主要原因可能是 MJ 土样已被苯污染,即 MJ 土样已经吸附了一定数量的苯,占据了相当数量的吸附位,当再次吸附 TCE 时,与 TCE 存在竞争吸附,与 BT 土样相比,体现为土样对 TCE 吸附能力的降低,因为在 MJ 土样浸泡液气相色谱测试中,曾测得该土样浸泡液中苯浓度达 3.096 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

3 种包气带表土对 TCE 的吸附基本呈线性,但 3 种土样对 TCE 的吸附能力存在一定差异, ZY 土样和 JS 土样的吸附量大于 XY 土样的吸附量。3 种土样的有机碳含量依次为: $f_{\alpha}(\text{XY})=1.269\%$, $f_{\alpha}(\text{ZY})=2.565\%$, $f_{\alpha}(\text{JS})=3.215\%$,但在同一溶液浓度下,土样吸附量并没有完全随有机碳含量的增加而增加, JS 土样有机碳含量大于 XY 土样和 ZY 土样,但吸附量大于 XY 土样而和 ZY 土样没有太大的差异。说明除有机碳含量之外,可能还有其他因素对 TCE 的吸附行为有重要影响。在恒温条件下吸附达到平衡时,目标污染物在固液两相的分配规律,一般用线性分配等温式、非线性 Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式来表述。

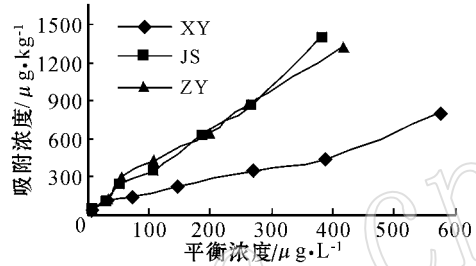
线性分配模式表示在等温吸附平衡条件下,目标污染物在固液两相的分配系数 (K_d) 为一常数,而且和经过土壤有机碳标准化后的分配系数 (K_{oc}) 有如下关系:

均未检出 TCE,未见其他较大吸收峰,只有 MJ 土样在距离 TCE 出峰时间较远的区域出现了一个比较小的吸收峰,经验证是苯,浓度为 3.09 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

3 实验结果分析与讨论

不同来源的 6 种包气带一级土样对 TCE 的等温吸附线见图 1。等温吸附线的线性拟合结果见表 3。

从图 1 可以看出,3 种包气带深层土样的吸附容量都比较



$$K_d = q/C_e \quad (2)$$

$$K_{oc} = K_d/f_{\alpha} \quad (3)$$

式中 q 和 C_e 分别表示平衡条件下固相中和液相中目标污染物的浓度, f_{α} 是土壤有机碳的含量。如果各土样对目标污染物的等温吸附线用线性方程来拟合,计算式为:

$$q = bC_e + a \quad (4)$$

其中 a 和 b 分别为回归直线的常数。

非线性等温式表示的吸附规律,在等温吸附平衡条件下,目标污染物在固液两相中的分布规律要相对复杂一些,两种模型各有特点。Freundlich 等温吸附模型是目前最常用的非线性模型,其表达式为:

$$q = K_F C_e^n \quad (5)$$

式中 n 表示非线性吸附强度的参数, K_F 为某温度下的 Freundlich 系数,与吸附能力有关, q 和 C_e 分别表示平衡条件下固相中和液相中目标污染物的浓度。各土样对目标污染物的 Freundlich 等温吸附模型的确定,一般是分别求得目标污染物在固液两相浓度的对数值,再将之用线性方程来拟合,计算式为:

$$\lg q = m + n \lg C_e \quad (6)$$

式中 m 和 n 分别为回归直线的常数。

Langmuir 等温吸附模型最大的贡献在于,该方程表述了某温度下吸附剂对目标吸附物的最大吸附容量 Q ,表述为:

$$q/Q = \alpha C_e / (1 + \alpha C_e) \quad (7)$$

式中 α 代表某温度下的 Langmuir 常数,为某温度下吸附剂对目标污染物的最大吸附容量。在确定目标污染物的 Langmuir 等温吸附方程时,一般是将 (7) 式变为以下形式,再求取

α 和 Q 这两个参数:

$$1/q = 1/\alpha Q \times 1/C_e + 1/Q \quad (8)$$

本文求取等温吸附线方程过程中,先用(4)(6)和式(8)利用作图法分别求得回归方程式,然后比较相应的回归方程相关系数。在3种方式的回归方程中,相关系数最大者确定为最佳的等温吸附方程。当拟合方程为线性时,运用数理统

计方法可以求取 $\log K_d$ 和 $\log K_{oc}$ 。

从表3中可以看出,6种包气带一级土样的等温吸附线有较大的差异,3种地表土对TCE的吸附表现出较好的线性吸附,3种地表以下土样的吸附则表现为非线性吸附,用Langmuir吸附模型来拟合相关系数最大,相关性最好。在理想状态下, $\log K_{oc}$ (TCE) 范围为1.81~2.10, 实验中3种地表

表3 6种包气带土的TCE等温吸附线拟合方程

Table 3 Adsorption isotherm equation of TCE on six soil samples

土样	拟合方程	相关系数 R^2	$\log K_d$	$\log K_{oc}$
XY	$q = 1.245 C_e + 35.894$	0.973 8	0.310 ± 0.216	2.206 ± 0.216
JS	$q = 3.474 C_e + 12.723$	0.991 0	0.610 ± 0.189	2.201 ± 0.189
ZY	$q = 3.070 C_e + 48.002$	0.990 0	0.593 ± 0.168	2.086 ± 0.168
MJ	$q = C_e / (0.168 C_e + 19.943)$	0.921 7		
HX	$q = C_e / (0.023 C_e + 2.312)$	0.942 6		
BT	$q = C_e / (0.029 C_e + 4.171)$	0.898 2		

土的 $\log K_{oc}$ 值彼此非常接近,证明土壤有机碳是TCE在这3种地表土吸附的控制因素。3种地表以下土样表现出非线性,可能是由于这3种土样有机碳含量相对较低,在实验浓度范围内,随着吸附浓度的增大,吸附位逐渐被TCE占据,空余吸附位减少,从而表现出吸附浓度随液相浓度增加而吸附浓度增加较缓的现象。

4 结论与建议

包气带表层土壤比深层土壤的有机碳含量高,吸附容量也大,有机碳含量相同的土壤吸附浓度也可以相差5倍,可能存在竞争吸附的问题,这也说明该土壤的吸附行为是以矿物吸附为主有机质吸附为辅的类型,表层土壤的吸附具有较好的线性行为,不存在饱和吸附量,3种地表土的 $\log K_{oc}$ 值彼此非常接近,证明土壤有机碳是TCE在这3种地表土吸附的控制因素,吸附更倾向于类似溶解机制的吸着,深层土壤有机碳含量低,吸附浓度随液相浓度增加而吸附浓度增加较缓,其吸附为非线性的。建议进一步研究土壤有机碳聚合形式对吸附行为的影响。

References

Brusseu M L and Rao S C. 1991. Sorption kinetics of organic chemicals, methods, models and mechanisms[J]. Soil Science Society of America, 27: 281~302.
Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, et al. 1988. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic

and fulvic acid[J]. Environ. Sci. Technol., 22: 298~303.
Chiou C T, McGroddy S E and Kile D E. 1998. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and water[J]. Environ. Sci. Technol., 32: 264~269.
Gauthier T D, Seitz W R and Grant C L. 1987. Effect of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{oc} [J]. Environ. Sci. Technol., 21: 243~248.
Karickhoff S W, Brown D S and Scott T A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. Water Research, 13(3): 241~248.
Lambert W J. 1993. Modeling oil-water partitioning and membrane permeation using reversed-phase chromatography[J]. J. of Chromatography A., 656: 469~484.
Schwarzenbach R P and Westall J. 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater: Laboratory sorption studies[J]. Environ. Sci. Technol., 15: 1360~1367.
Wu Xiaofeng, Tang Jie and Yukihisa Fujima. 2000. Residues of organic contaminant in porous media[J]. Yunnan Environmental Science, 19(suppl.): 46~49 (in Chinese).
Zhan Wei, Wu Wenzhong and Xu Ying. 1998. The research development about toxic organic pollutants sorption/desorption behavior in soil and sediment system[J]. Environmental Science Development, 6(3): 1~13 (in Chinese).

附中文参考文献

武晓峰,唐杰,藤间幸久. 2000. 有机污染物在多孔介质中的残留[J]. 云南环境科学, 19(增刊): 46~49.
占伟,吴文忠,徐盈. 1998. 有机有毒污染物在土壤及底泥系统中的吸附/解析行为研究进展[J]. 环境科学进展, 6(3): 1~13.