

土壤中有有机碳含量对三氯乙烯的吸附影响实验

张坤峰, 何江涛, 刘明亮, 曲雪妍, 张晶

(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: 采用某地区土壤样品, 利用批实验的方法, 研究不同有机碳含量的土壤样品对三氯乙烯(TCE)的吸附行为。研究表明, 土壤样品中, 由于有机碳含量不同, 有机污染物三氯乙烯(TCE)的吸附量不同, 存在有机碳含量的阈值区间(f_{oc}^*)。最小 $f_{oc}^* = 0.702\%$, 最大 $f_{oc}^* = 1.831\%$, 当 $f_{oc} < 0.702\%$ 时, TCE 吸附量随土壤样品的有机碳含量变化较小, 基本不随 f_{oc} 变化而发生较大变化; 在 $0.702\% < f_{oc} < 1.831\%$ 时, TCE 吸附量随 f_{oc} 的升高而升高明显; 当 $f_{oc} > 1.831\%$ 时, TCE 吸附量随土壤样品的有机碳含量变化又变得平缓, 基本上又不随 f_{oc} 升高而发生较大的变化。

关键词: 三氯乙烯; 吸附; 有机碳; 阈值区间

中图分类号: O647.31; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0649-04

The effects of different contents of organic carbon on the adsorption of trichlorinated hydrocarbon in soil

ZHANG Kun-feng, HE Jiang-tao, LIU Ming-liang, QU Xue-yan and ZHANG Jing

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

Abstract: The adsorption of organic contaminants in soil is one of the most important factors affecting the migration and transformation process of these organic contaminants. Using batch experiments, this paper studied the adsorption behaviors of Trichloroethylene (TCE) in soil samples with different contents of organic carbon. The results indicate that the adsorption capacity is significantly correlated with different contents of organic carbon. There exist critical threshold values (f_{oc}^*) of organic carbon contents. The minimum f_{oc}^* and the maximum f_{oc}^* are equal to 0.702% and 1.831%, respectively. The TCE adsorption capacity does not vary greatly with the increasing of organic carbon contents when f_{oc} is lower than 0.702%. Nevertheless, the TCE adsorption capacity varies considerably with the increasing of organic carbon contents when $0.702\% < f_{oc} < 1.831\%$. When f_{oc} is higher than 1.831%, the TCE adsorption capacity does not vary remarkably again with the increasing of organic carbon contents.

Key words: trichloroethylene (TCE); adsorption; organic carbon; critical threshold value

最新的研究结果表明, 与土壤有机质相比, 土壤中矿物组分对有机污染物的吸附是非常少量的, 而且这种吸附多是以物理吸附为主, 如氢键吸附等。在大量研究土壤对杀虫剂吸附的基础上, Lambert (1993) 发现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。有许多学者认为, 土壤对有机污染物的吸附实际上是其中的矿物组分与土壤(沉积物)有机质共同作用的结果, 且土壤有机质的组分相当重要(刘晓艳等, 2007)。三端员模式(Huang Weilin *et al.*, 1996)将土壤中吸附有机污染物的组分分为无机矿物表面、无定形的土壤有机质和凝聚态的土壤有机质3部分, 指出无机矿物表面和无定形的土壤有机质对有机污染

收稿日期: 2009-06-23; 修订日期: 2009-08-26

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

作者简介: 张坤峰(1971-), 男, 汉族, 博士研究生, 主要研究方向为地下水污染与防治, E-mail: zhangfweng@yahoo.com.cn; 通讯作者: 何江涛, E-mail: jthe@cugb.edu.cn.

物的吸附以线性分配为主,而有机污染物在凝聚态土壤有机质上的吸附则表现为非线性。Karickhoff 等(1979)等认为,对于沉积物颗粒,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,并根据有机碳在土壤中的含量 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(Lambert, 1993)。 K_{oc} 是有机物在有机碳和水中的分配系数,它与有机化合物自身的物理化学性质有关,与土壤介质无关,可通过实验得到, $K_{oc} = K_d / f_{oc}$, 对给定的有机化合物而言, K_{oc} 值基本保持稳定。Karickhoff 等(1979)、Schwarzenbach 和 Westall(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。大量的实验结果表明,土壤中有有机质对有机污染物的吸附作用是影响有机污染物在环境中归宿的关键(Lotse and Graetz, 1968; Schwarzenbach and Westall, 1981; Gauthier *et al.*, 1987; Huang *et al.*, 1996)因此,有机污染物在土壤中吸附机理的研究应着重于土壤中有有机质对有机污染物吸附方面的研究(Grathwohl, 1990; Weber *et al.*, 1992)。本文采用 5 种土壤样品,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 5 种土样分别来自研究区两个区域的绿化地表土和 3 种土壤标准参考样,代码依次为 ZY、JS、GSS-1、GSS-4、GSS-8。ZY、JS 土样是采集自地面 0~10 cm 的表土。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 孔隙后装于棕色广口瓶中备用,分析颗粒组成均为粉质粘土。3 种土壤标准参考样 GSS-1、GSS-4、GSS-8 处理完全后备用。GSS-1 为暗棕壤,产自黑龙江伊春西林,成土作用完全,有粘性,成土母岩主要是海西晚期花岗岩,采样点为铅锌矿区,样品中混有少量的铅锌矿化带上方的土壤;GSS-4 为黄色石灰岩土壤,黄色的粘性土壤,采样点在广西宜山,成土母岩为石炭系灰岩、白云质灰岩、白云岩和带页岩夹层的泥灰岩,区内未见矿化;GSS-8 黄土样品产自山西洛川秦家寨,为浅黄色粉砂质土,系第四系风成砂再沉积而成。

1.2 实验方法

根据一些国内最新文献(陆建生等, 2008; 徐嵩等, 2006; 张冬梅等, 2008)所采用的 TCE 吸附实验方法,本研究采取批实验的实验方法,准确称取一系列实验土样于顶空瓶中,分别加入配制好的不同浓度的 TCE 溶液后压盖密封。每一 TCE 浓度组,设置 1 个不加土样的空白控制样。置于恒温水浴振荡器振荡,至吸附平衡后,将全部样品同时取出,离心后取上清液。在气相色谱仪中测试溶液中 TCE 的浓度,利用不加土样的空白实验去除顶空中的挥发量。

1.3 分析方法

PHS23C 型 pH 计测定 pH 值,土样:水 = 1:5。总有机碳

含量(f_{oc})采用重铬酸钾外加热-容量法测定,阳离子交换容量(CEC)采用乙酸铵-EDTA 法测定,土样全岩成分分析采用 X 射线衍射法,仪器型号 D/Max2RC(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 $\mu\text{g}/\text{L}$,使用灵敏度较高的 HP-624 色谱柱,ECD 检测器,进样口温度 160 $^{\circ}\text{C}$,色谱柱柱流量 1.0 mL/min,炉温 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min),以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ (保持 6 min),检测器 ECD 温度 300 $^{\circ}\text{C}$,顶空进样器条件:Via 150 $^{\circ}\text{C}$ (温度),Loop 60 $^{\circ}\text{C}$ (温度),Triline 70 $^{\circ}\text{C}$ (温度)。

2 结果与讨论

2.1 土壤理化参数

通过上述方法测得的研究土样基本理化性质和土样的成分含量见表 1。目标污染物本底溶出实验结果表明,5 种土样不含本地物 TCE。

表 1 土样的基本理化性质

Table 1 Basic physical-chemical properties of soil samples

土样	pH 值	含水量 / %	CEC / (cmol \cdot 100 g $^{-1}$)	f_{oc} / %	粘土矿物总量 / %
ZY	7.99	1.8	23.600	2.565	19.8
JS	7.67	1.6	19.404	3.215	30.4
GSS-1	6.15	0.6	21.30	1.831	30.9
GSS-4	6.24	0.4	7.88	0.702	74.6
GSS-8	8.95	0.3	6.60	0.318	24.4

许多学者通过对具不同理化性质的土壤进行吸附影响实验结果表明,与土壤有机质相比,pH 值、CEC、粘土矿物对土壤吸附非离子型有机污染物 TCE 影响要小得多。

2.2 样品对 TCE 的等温吸附

5 种土样吸附等温线见图 1,线型拟合结果见表 2。

从表 2 中可以看出,5 种土样的吸附等温线有较大的差异,又都表现出了良好的线性吸附方式,用线性吸附模型来拟

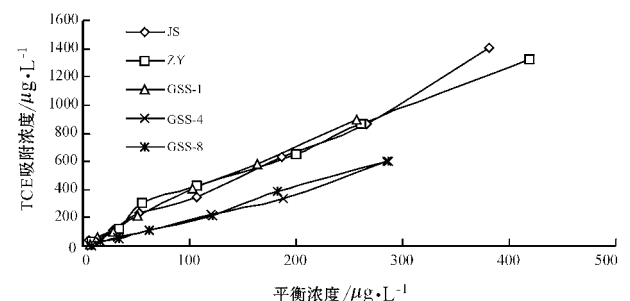


图 1 5 种土样对 TCE 的等温吸附线

Fig. 1 TCE adsorption isotherm of five soil samples

表2 TCE 吸附等温线拟合方程

Table 2 TCE adsorption isotherm equation of soil samples

土样	拟合方程	相关系数 R^2	$\log K_d$	$\log K_{oc}$
ZY	$q=3.070C_e+48.002$	0.990 0	0.593 ± 0.118	2.086 ± 0.168
JS	$q=3.474C_e+12.723$	0.991 0	0.610 ± 0.189	2.201 ± 0.189
GSS-1	$q=3.501C_e+14.356$	0.997 0	0.482 ± 0.051	2.288 ± 0.051
GSS-4	$q=2.0771C_e-14.051$	0.991 3	0.122 ± 0.460	2.294 ± 0.460
GSS-8	$q=2.1416C_e-17.439$	0.996 9	0.140 ± 0.399	2.657 ± 0.399

合相关系数最大 相关性最好。

在同一溶液浓度下,5种土样吸附量并没有完全随有机碳含量的增加而线性增加, $f_{oc}(ZY)=2.565\%$, $f_{oc}(JS)=3.215\%$ 。JS土样有机碳含量大于ZY土样,但是吸附量却没有太大的差异。3种土样参考样的吸附能力与各自的有机碳含量同样没有呈现出正相关关系,虽然 $f_{oc}(GSS-1)=1.831\%$, $f_{oc}(GSS-4)=0.702\%$, $f_{oc}(GSS-8)=0.318\%$,但在同一TCE溶液浓度条件下,3种土样的吸附量并没有直线降低。GSS-8的有机碳含量最低,但它的平衡量却与GSS-4土样基本相当。5种土样有机质 $f_{oc}(JS) > f_{oc}(ZY) > f_{oc}(GSS-1) > f_{oc}(GSS-4) > f_{oc}(GSS-8)$,但是吸附量并没有随有机质的减小而呈现正相关关系。

根据5种样品的线性拟合方程,得出1kg土壤不同TCE平衡浓度下的吸附量变化曲线,结合各自的有机碳含量,得到如下一系列关系曲线(图2),图中由下至上分别为 $C_e=30、45、60、90、120、160、200、240 \mu\text{g/L}$ 的吸附曲线。

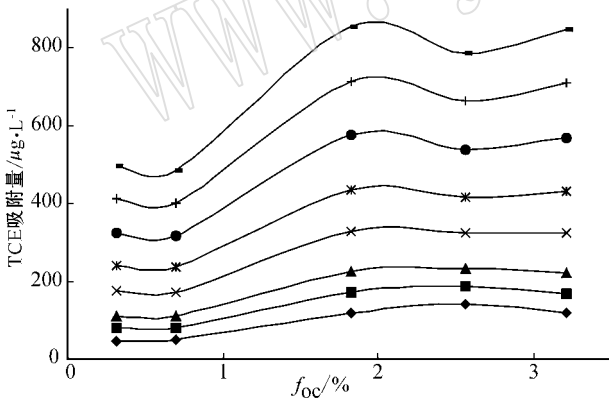


图2 有机碳含量与TCE吸附量关系图

Fig. 2 Relationship between content of organic carbon and TCE adsorption

从图2可以看出,随着 f_{oc} 含量的不断增大,TCE吸附量与有机碳含量之间呈现出一个较为明显、存在3个区间的关系曲线:当 $f_{oc} < 0.702\%$ 时,TCE吸附量曲线平缓,基本不随 f_{oc} 变化而发生较大变化;在 $0.702\% < f_{oc} < 1.831\%$ 时,TCE吸附量随 f_{oc} 的升高而明显升高,图中显示为急剧升高的部分;当 $f_{oc} > 1.831\%$ 时,TCE吸附量曲线又变得平缓,基本上又不随 f_{oc} 升高而发生较大的变化。

一些学者提出了 f_{oc} 阈值 f_{oc}^* 的概念(Schwarzenbach and Westall, 1981),他们认为,当 $f_{oc} > f_{oc}^*$ 时,吸附主要发生在有机碳上;当 $f_{oc} < f_{oc}^*$ 时,有机化合物主要吸附在无机矿物上;当 $f_{oc} = f_{oc}^*$ 时,有机碳和无机矿物对有机化合物的吸附几率均等。结合Schwarzenbach等人的理论以及本实验现象(Schwarzenbach and Westall, 1981),笔者认为,有机污染物(TCE)在土壤中的吸附行为,存在 f_{oc} 的阈值区间有4个范围:

(1)当有机质含量小于0.1%时,无机矿物对有机污染物(TCE)的吸附作用(adsorption)占主导因素,直到有机碳含量达到0.1%时,有机碳对有机污染物(TCE)的吸附作用开始占据主导地位。

(2)当有机质含量在0.1%和0.702%之间时,有机质对有机污染物(TCE)的吸附作用占主导地位,由于有机质的吸附作用,随着有机碳含量的增加,所吸附的有机污染物TCE量迅猛增加,当达到如图2所示的各种平衡浓度时,有机质对有机污染物(TCE)的吸附已经远远大于溶液中可以吸附的有机污染物(TCE)的量(疏水性有机污染物TCE在水中溶解度有限)。刘菲等(2007)采用包气带土壤进行了有机污染物TCE的吸附实验,结果表明,当溶液平衡浓度在 $200 \mu\text{g/L}$ 、有机碳含量 $f_{oc}=2.5\%$ 左右时,比有机碳含量 $f_{oc}=0.1\%$ 时的土壤样品吸附量高10倍左右。因此,本实验条件下,有机质的含量虽然增加,有机污染物(TCE)的吸附量并不能直线增加。

(3)当有机质含量大于1.831%时,其实质是有机质对有机污染物的分配作用(partition)(Chiou et al., 1979; Chiou et al., 1983),因为分配有机污染物(TCE)的量较大,在如图2所示的各种平衡浓度下,有机质对有机污染物的分配量已经远远超过此时溶液中可以分配的有机污染物(TCE)的量,因此,本实验条件下,有机质的含量虽然增加,有机污染物(TCE)的分配量并不能直线增加。

(4)当有机质含量在0.701%和1.831%之间时,有机质对有机污染物的作用是吸附(adsorption)和分配(partition)共同作用的结果。随着有机质含量的增加,有机质分配有机污染物的量增加迅速,因此,在如图2所示的各种平衡浓度下,随着有机质含量的增加,土壤样品所能够滞留的有机污染物(TCE)量迅速增加。

3 结论

(1)2种土壤样品和3种标准土样对TCE的静态吸附批实验结果表明,它们的吸附模式均符合线性等温吸附方程。

(2)与土壤有机质相比,土壤其他理化性质对于非离子型的有机污染物吸附影响较小。

(3)土壤对有机污染物的吸附,是多种机制共同作用的结果,即土壤中的无机矿物组分和土壤中的有机质共同吸附有机污染物,有机质对有机污染物的滞留也存在多重作用,从

而最终影响有机污染物在土壤中的吸附和迁移过程。但是,对有机污染物的吸附,并不与土壤中的有机碳成正比,在 TCE 的吸附过程中,存在一个有机碳含量的阈值区间 (f_{oc}^*)。本实验中有机碳含量在 0.702% ~ 1.831% 这个区间就是该阈值区间。当 $f_{oc} < 0.702\%$ 时, TCE 吸附量变化平缓,基本不随 f_{oc} 变化而发生较大变化;在 $0.702\% < f_{oc} < 1.831\%$ 时, TCE 吸附随 f_{oc} 的升高而明显升高;当 $f_{oc} > 1.831\%$ 时, TCE 吸附量曲线又变得平缓,基本上又不随 f_{oc} 升高而发生较大的变化。

References

- Chiou C T, Paul E P and David W S. 1983. Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water [J]. Environ. Sci. Technol. , 17(4): 227~231.
- Chiou C T, Peters L J and Freed V H. 1979. A physical concept of soil water equilibria for nonionic compounds [J]. Science, 206(4): 831~832.
- Gauthier T D, Seitz W R and Grant C L. 1987. Effect of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc [J]. Environ. Sci. Technol. , 21 : 243~248.
- Grathwohl P. 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on Koc correlations [J]. Environ. Sci. Technol. , 24 : 1687~1693.
- Huang W, Schlautman M A and Weber W J Jr. 1996a. Adistributed reactivity model for sorption by soils and sediment s. 4. intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under non-equilibrium conditions [J]. Environ. Sci. Technol. , 30(3): 881~888.
- Huang W, Schlautman M A, Weber W J Jr. 1996b. Adistributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains [J]. Environ. Sci. Technol. , 30 : 2993~3000.
- Karickhoff S W, Brown D S and Scott T A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediment [J]. Water Research, 13 (3): 241~248.
- Lamber W J. 1993. Modeling oil-water partitioning and membrane permeation using reversed-phase chromatography [J]. Chromatography A, 656 : 469~484.
- Liu Fei, Liu Mingliang and He Jiangtao. 2007. The adsorption of trichlorinated hydrocarbon in the unsaturated zone [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 26(6): 549~552 (in Chinese).
- Liu Xiaoyan, Li Yingli, Zhu Qianya, et al. 2007. Research on the mechanism of the adsorption/ desorption of petroleum pollutants in soils and its prospective bulletin of mineralogy [J]. Petrology and Geochemistry, 26(1): 82~87 (in Chinese).
- Lotse E G and Graetz D A. 1968. Lindane adsorption by lake sediments [J]. Environ. Sci. Technol. , 2 : 353~357.
- Lu Jiansheng, Wu Yanqing and Ma Changwen. 2008. Modeling trichloroethylene transport in porous media based on advection-diffusion equation coupled with nonlinear adsorption [J]. Ecology and Environment, 17(1): 28~34 (in Chinese).
- Schwarzenbach R P and Westall J. 1981. Transport of non-polar organic compounds from surface water to ground water: Laboratory sorption studies [J]. Environ. Sci. Technol. , 15 : 1360~1367.
- Weber W J Jr, McGinley P M and Katz L E. 1992. Adistributed reactivity model for sorption by soil and sediments. Conceptual basis and equilibrium assessment [J]. Environ. Sci. Technol. , 26 : 1956~1962.
- Xu He and Feng Liu. 2006. Adsorption Behavior of Trichloroethylene on Natural Soils and Relevant Influencing factors [J]. Journal of Agro-Environment Science, 25 : 65~68 (in Chinese).
- Zhang Dongmei, Cheng Bei, Wang Yu, et al. 2008. Sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants in meadow soil [J]. Environmental Chemistry, 27(3): 345~349 (in Chinese).

附中文参考文献

- 刘菲,刘明亮,何江涛. 2007. 包气带对三氯乙烯的吸附行为研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 26(6): 549~552.
- 刘晓艳,李英丽,朱谦雅,等. 2007. 石油类污染物在土壤中的吸附/解吸机理研究及展望 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 26(1): 82~87.
- 陆建生,仵彦卿,马长文,等. 2008. 多孔介质中三氯乙烯的非线性吸附-对流-弥散模型 [J]. 生态环境, 17(1): 28~34.
- 徐翥,冯流. 2006. 三氯乙烯在天然土壤中的吸附行为及其影响因素 [J]. 农业环境科学学报, 25(增刊): 65~68.
- 张冬梅,陈蓓,王瑜,等. 2008. 疏水性有机污染物在草甸土中的吸附和解吸行为 [J]. 环境化学, 27(3): 345~349.