Acta Scientiae Circumstantiae

帅伟,王志霞,葛小鹏,等.2010. 沉积物提取液对萘在河流沉积物中吸附-解吸行为的影响[J]. 环境科学学报 30(12):2471 – 2478 Shuai W, Wang Z X, Ge X P, et al. 2010. The effects of sediment extract on the sorption and desorption behavior of naphthalene on sediments [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(12):2471 – 2478

# 沉积物提取液对萘在河流沉积物中吸附--解吸行为的 影响

## 帅伟12,王志霞23,葛小鹏2,周岩梅4,韦朝海1,王东升2\*

1. 华南理工大学环境科学与工程学院 广州 510006

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085

3. 河北师范大学化学与材料科学学院 石家庄 050016

4. 北京交通大学土建学院市政与环境工程系 北京 100044

收稿日期: 2010-03-20 修回日期: 2010-05-15 录用日期: 2010-07-20

摘要: 疏水性有机污染物在沉积物上的吸附-解吸行为直接决定其在水环境中迁移、转化、生物效应与归宿.以往采用背景电解质溶液作为解 吸体系的方法 "忽略了其与天然水体水化学条件的差异可能对污染物的解吸行为产生的影响 ,从而造成疏水性有机污染物在天然水体沉积物 上的吸附-解吸性能评价方法存在较大偏差.本文通过选用沉积物浸出液代替背景电解质溶液的方式来保证吸附-解吸水化学条件的一致性 , 采用批量平衡的方法对分别采集于凉水河水系(标记为 L)以及东江流域(标记为 D)的两种河流沉积物样品 进行连续吸附-解吸实验 ,以考察 多环芳烃萘在沉积物上的吸附-解吸规律 ,从而阐明水化学条件的一致性对吸附-解吸过程的影响与重要性.实验结果表明 ,萘在沉积物上的吸 附-解吸过程呈现出明显的滞后现象.传统的以背景电解质溶液作为介质 ,研究疏水性有机污染物解吸行为的方法会导致解吸体系的 TOC 值比 模拟天然水体体系减少 74.68% ~85.01% ,这种吸附-解吸水化学条件的差异会增强污染物在沉积物上的滞后性 ,具体表现为萘在沉积物 L 和 D 浸出液中的平均解吸量相比其在背景电解质溶液中分别增加了 3.14 mg•kg<sup>-1</sup>和 2.40 mg•kg<sup>-1</sup>,平均解吸滞后系数由在背景电解质溶液中 的 0.04 和 0.135 降低至沉积物浸出液中的 0.012 和 0.072.此现象表明 ,与纯电解质溶液比较 ,采用从沉积物中提取的溶解有机碳作为解吸介 质 ,会显著增加萘在沉积物中的平均解吸量 ,所获得的实验结果更加符合天然水体的实际条件.

关键词: 沉积物; 萘; 吸附; 解吸滞后

文章编号: 0253-2468(2010) 12-2471-08 中图分类号: X131 文献标识码: A

# The effects of sediment extract on the sorption and desorption behavior of naphthalene on sediments

SHUAI Wei<sup>1 2</sup> ,WANG Zhixia<sup>2 3</sup> ,GE Xiaopeng<sup>2</sup> , ZHOU Yanmei<sup>4</sup> ,WEI Chaohai<sup>1</sup> ,WANG Dongsheng<sup>2 ,\*</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510006

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry , Research Center for Eco-Environmental Sciences , CAS , Beijing 100085

3. College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016

Dept. of Civil and Environmental Engineering , School of Engineering and Architecture , Beijing Jiaotong University , Beijing 100044
 Received 20 March 2010; received in revised form 15 May 2010; accepted 20 July 2010

Abstract: Sorption and desorption of hydrophobic organic compounds (HOCs) on natural sediments plays an important role in the fate, transport, bioavailability, and toxicity of these compounds. The general methods using blank electrolyte (such as  $CaCl_2$  and  $NaN_3$  solvent) as desorption system ignore the influence of different aqueous chemical conditions on the pollutant desorption behavior, which can lead to large deviations of sorption and desorption in aquatic environments. In this study, blank electrolyte was replaced with sediment extract to guarantee the aqueous solution consistency. Batch equilibrium experiments were carried out to investigate the sorption and desorption behavior of naphthalene on and from two representative sediments (denoted as L and D). The results show that the sorption and desorption of naphthalene from sediments exhibit obvious hysteresis as described by the

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2008ZX07209-004);国家重点基础研究发展计划项目(No. 2007CB407304)

Supported by the National Major Science and Technology Program-Aquatic Pollution Control and Remediation (No. 2008ZX07209-004) and the National Basic Research Program of China (No. 2007CB407304)

作者简介: 帅伟(1985—) 男 E-mail: wei. shuai@mail. scut. edu. cn; \* 通讯作者(责任作者) E-mail: wgds@rcees. ac. cn

Biography/4SEUADWel(1985A) a dwate i Elmait: nwei Ehmai@mait: Rutbidahen;g\*HCorresponding author; Eenait: dwgds@reees.wew.cnki.net

hysteresis index (HI). Traditional desorption methods decreased the TOC by 74.68% ~85.01% as compared with extracts. Greater hysteresis exists in the blank electrolyte than in the sediment extracts, as indicated by the larger HI values of 0.04 and 0.135 in blank electrolyte than those of 0.012 and 0.072 in the sediment extracts for sediments L and D respectively. The average concentration of TOC in the extracts increased 3.14 and 2.40 mg·kg<sup>-1</sup> more than in blank electrolyte. These results demonstrate that the average desorption of naphthalene increased significantly in sediment extract, and the results should be more in accord with natural water conditions.

Keywords: sediment; naphthalene; adsorption; desorption hysteresis

## 1 引言(Introduction)

疏水性有机污染物(HOCs)在沉积物颗粒界面 上的吸附-解吸作用是水环境中控制其迁移、降解、 生物有效性、生态毒理学和最终归宿的主要物化过 程(Pignatello et al., 1996; Luthy et al., 1997; Abu et al. 2005). 研究表明(Weber et al., 1996; Chiou et al. 2000; Lennartz et al. 2007) , 沉积物的组成复 杂,有机污染在沉积物上的吸附实际上是在沉积物 所含无机矿物、"橡胶态"有机质中的吸附与线性分 配及在"玻璃态"有机质和少量高表面积碳黑类物 质(HSACM)上非线性表面吸附共同作用的结果 宏 观表现为吸附反应的非线性和吸附一解吸产生的滞 后现象.由于污染物在沉积物上的解吸行为直接决 定其归趋及生物可利用性(Johnson et al. 2001),目 前针对沉积物的解吸行为已展开了大量研究,主要 采用三端元模型理论(Weber et al., 1996) (无机矿 物表面、无定形有机质和凝聚态有机质)和双模型 理论(Xing et al., 1997)(分配方式和空隙充填方 式) 来探讨有机污染物在沉积物上表现出的较强解 吸滞后现象.

天然水环境系统受到不同物化性质有机化合物的复合污染是非常普遍的现象,而传统对解吸行为的研究方法普遍是将吸附平衡后的沉积物-水环境体系进行离心,弃去上清液后加入背景电解质溶液(CaCl<sub>2</sub>和 NaN<sub>3</sub>水溶液),随后考察污染物在沉积物上的解吸规律.需注意的是,此方法在弃去上清液中残留有机污染物的同时,也损失了沉积物与水交换平衡得到的环境体系(沉积物浸出液),这样便造成了有机污染物在沉积物上吸附与解吸过程的水化学条件差异,使得污染物在实验室和天然实际水体中的解吸行为可能存在变化.研究发现(Xing et al. ,1998; Li et al. ,2001),在多种污染物共存的沉积物 – 水平衡体系,疏水性有机污染物(HOCs)

的吸附-解吸行为与其在单溶质吸附体系有很大的 不同,体系中的各类污染物可能通过竞争吸附-解吸 作用(Xing et al.,1996;娄保峰等,2004;陶庆会等, 2004;曲久辉等,2009;)、盐效应(吴文伶等,2009) 等改变主溶质的迁移能力、生物有效性和毒性.

与传统对解吸实验研究方法不同,本研究选用 凉水河和东江流域等2种不同地域的底泥沉积物, 通过沉积物-水溶解交换平衡得到沉积物浸出液,以 此来模拟天然水环境的背景体系.选用多环芳烃萘 作为目标污染物,探讨沉积物提取液对其解吸滞后 性的影响,从而加深人们对疏水性有机污染物在天 然水环境中的迁移、转化规律和归趋的理解与认识.

2 材料和方法(Materials and methods)

## 2.1 实验材料

2.1.1 实验试剂与仪器 主要试剂:萘(分析纯, 北京市双华精细化工厂)、甲醇(色谱纯,J&K
Chemical Ltd.)、乙腈(色谱纯,J&K Chemical Ltd.)、
叠氮化钠(化学纯, New Jersey, USA).

主要仪器:高效液相色谱(Waters 1525 Binary HPLC Pump, Waters 2475 Multi  $\lambda$  Fluorescence Detector, Waters Sunfire C18(4.6 mm × 250 mm)反 相色谱柱, Shodex KW-802.5 凝胶色谱柱)、Zeta 电 位分析仪(Zetasizer 2000, United Kingdom, Malvern Co.), TOC 总有机碳分析仪(日本岛津)、UV-Vis 8500 分光光度计(上海天美仪器有限公司)、HZQ-X100 振荡培养摇床(江苏太仓实验设备厂)、Sigma 3~15 高速离心机、pH 计(瑞士 Mettler Toledo). 2.1.2 沉积物 实验所用的沉积物 L于 2009 年4 月采自于北京凉水河流域,沉积物 D于 2009 年8 月 采自于广东东江流域,采样器为钢制抓斗.沉积物 样品在阴凉通风处自然风干,剔除各种杂物后过 220 目筛,备用.按照《土壤农化分析》(鲍士旦, 2000)测定其基本理化性质,结果见表1. 广东东江 1.72% 6.65 1.42% -8.83 11.94% 20.60% 36.92% 21.91%

注:1) 土壤有机碳的质量分数;2) 沉积物粒径分级按照:粘粒 <0.002 mm 0.02 mm < 细粉粒 <0.005 mm 0.05 mm < 中粉粒 <0.02 mm , 0.02 mm < 粗粉粒 < 0.05 mm 0.05 mm < 沙粒 < 0.2 mm.

## 2.2 实验方法

萘的甲醇储备液的配制:称取约0.1g萘,溶于 甲醇(色谱纯)中 配成  $1 g \cdot L^{-1}$  的萘储备液. 含萘背 景电解质溶液的配制:在背景电解质溶液(含0.01 mol·L<sup>-1</sup>CaCl<sub>2</sub>及 200 mg·L<sup>-1</sup>NaN<sub>3</sub>的水溶液) 中加入 已知量的萘储备液(控制甲醇体积在2‰以内),配 制成初始浓度分别为0,0.2,0.5,1.0,2.0,4.0  $mg \cdot L^{-1}$ 的含萘电解质溶液.

沉积物浸出液的制备:称量约5.0g沉积物,置 于 500 mL 背景电解质溶液中 ,于 25℃ 200 r•min<sup>-1</sup> 振荡交换平衡 过 0.45 µm 膜后置于冰箱中保存.

表 2 沉积物浸出液的基本理化性质

Table 2 Physico-chemical characteristics of dissolved organic materials extracted from the sediments

沉积物 浸出液	采样 地点	pH 值	TOC/ (mg•L <sup>-1</sup> )	$UV_{254}$ / $cm^{-1}$	TDS/ (g•L <sup>-1</sup> )
$\mathrm{SOM}_\mathrm{L}$	北京凉水河	7.35	7.26	0.016	1.24
$SOM_D$	广东东江	6.43	3.45	0.004	1.19

沉积物浸出液的 HPSEC(凝胶排阻色谱) 实验 条件: 色谱柱为 SHODEX ,K 802.5; 流动相: 0.005 mol·L<sup>-1</sup>的磷酸盐缓冲溶液(pH = 6.8,含 NaCl 0.01 mol•L<sup>-1</sup>); 流速: 0.8 mL•min<sup>-1</sup>; 柱温: 30℃; 检测波 长: 254 nm; 进样量: 200 µL. 分子量分布由聚苯乙烯 磺酸钠标定.

吸附实验:吸附解吸实验均在一系列 20 mL 洁 净带 Teflon 垫片的 EPA 棕色螺口瓶中进行. 具体操 作如下:按照10g•L<sup>-1</sup>的比例分别将两种沉积物样 品加入到一系列不同初始浓度的萘电解质溶液(不 留顶空) 中 于 25℃ 200 r•min<sup>-1</sup>条件下恒温振荡 60 h(根据动力学实验,吸附在48h即可平衡),以 3500 g 速度离心 20 min 后, 分离上清液, 用 HPLC 测定其中萘的浓度,通过质量平衡,计算得到沉积 物中萘的吸附量.

解吸实验:吸附完成后采用一次性取出--重注技 术(Huang et al. 1997) 即离心分离弃去上清液 用 吸管尽量将样品瓶中残留溶液吸出 称重确定残余 液体含量,然后分两组,一组加入不含污染物的背 景电解质溶液,另一组加入相对应的沉积物浸出 液 摇匀后置于与吸附实验相同条件的恒温摇床上 振荡 60 h 进行解吸实验. 实验结束后离心, 取上清 液分析剩余萘的浓度.如此更换背景电解质溶液和 沉积物浸出液,解吸实验连续进行4次(Oren et al. 2005).

2473

沉积物解吸体系的表征:将沉积物以  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量加入至不含污染物的背景电解质溶液中, 振荡 60 h 后离心测定上清液的 TOC 值. 然后按照解 吸的实验方法分别加入背景电解质溶液和沉积物 浸出液,离心测定上清液 TOC 值,如此更换背景电 解质溶液和沉积物浸出液 连续进行4次.

2.3 数据分析

固相中萘浓度通过固液两相中萘的质量平衡 计算所得,

吸附阶段为:

$$C_{\rm s}^{\rm s} = \frac{V_0(C_0 - C_{\rm e}^{\rm s})}{m_{\rm s}}$$
(1)

式中: C<sub>s</sub> 为吸附平衡时固相中萘的质量分数  $(mg \cdot g^{-1}); C_e^s$  为吸附平衡时液相中萘质量浓度 (mg•L<sup>-1</sup>); C<sub>0</sub> 为溶液初始时萘的质量浓度  $(mg \cdot L^{-1}); V_0$ 为固液两相体系体积 $(L); m_s$ 为沉积 物质量(g).

解吸阶段为:

$$C_{\rm s}^{\rm d} = \frac{V_0 C_0 - (V_0 - V_1) C_{\rm e}^{\rm s} - (V_2 + V_1) C_{\rm e}^{\rm d}}{m_{\rm s}} \quad (2)$$

式中, C<sup>d</sup> 为 解 吸 平 衡 时 固 相 中 萘 质 量 浓 度  $(mg \cdot g^{-1}); C_s^*$  为吸附平衡时液相中萘质量浓度 (mg•L<sup>-1</sup>); C<sub>0</sub> 为溶液初始时萘的质量浓度  $(mg \cdot L^{-1}); V_0$ 为固液两相体系体积 $(L); m_s$ 为沉积 物质量(g);  $V_1$ 为 EPA 棕色螺口瓶内溶液被吸走后 , 残留溶液体积(L);  $V_{2}$ 为 EPA 棕色螺口瓶内重新加 入的溶液体积(L);  $C_e^d$  解吸平衡时萘溶液的质量浓 度(mg•L<sup>-1</sup>) hing House, All rights reserved, http://www.cnki.net 采用 Huang 等(1998) 提出的解吸滞后系数 HI

表1 沉积物样品的理化性质

$$HI = \frac{C_{s}^{D} - C_{s}^{S}}{C_{s}^{S}} |_{T \mathcal{L}_{e}}$$
(3)

式中  $C_s^s$ 和  $C_s^D$ 分别为每一次吸附-解吸实验中平衡 时沉积物的吸附量( $mg \cdot kg^{-1}$ ), *T*和  $C_e$ 值表示特定 温度和平衡浓度条件. HI  $\leq 0$ 表示解吸的滞后性可 以忽略不计, HI > 0则表示解吸存在滞后性.

2.4 分析方法和质量保证

采用高效液相色谱分析水中萘的浓度.所用流 动相为乙腈:水 = 80:20(*V*:*V*),进样量为 20 µL,柱 温 30℃,流速为 1.0 mL•min<sup>-1</sup>.荧光检测器激发波 长为 224 nm,发射波长为 330 nm,检出限为 0.5 µg•L<sup>-1</sup>.用萘的标准溶液做外标法定量.

在电解液中添加叠氮化钠作为抑菌剂,以避免 微生物对萘的降解作用.吸附和解吸实验均在密封 避光条件下进行,以防止萘的挥发和光解.通过预 实验保证萘在不同沉积物上的吸附量为加入量的 60%~70%,从而确定适宜的固液比.沉积物经过加 速溶剂提取(ASE)-GC/MS分析,确定不含多环芳 烃萘.每组实验均做2个空白和3个平行样.

3 实验结果(Results)

3.1 多环芳烃萘在沉积物上的吸附

两种沉积物样品对萘的吸附等温线如图 1 所 示,从图中可以看出,两种沉积物对萘的吸附量随 着初始浓度的增加而增大.结合表 1 可以发现,沉积 物 L 的有机质含量明显高于沉积物 D,而图 1 表明 前者对萘的吸附量明显高于后者,这说明沉积物对 多环芳烃萘的吸附程度与其有机质含量呈正相关.



图1 萘在凉水河及东江流域沉积物(L,凉水河;D,东江)样 品上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of naphthalene on the two sediments collected from Liangshui river ( L) and Dongjiang river ( D)

根据萘在两种沉积物上的吸附趋势,分别采用 线性 Linear(4)、Langmuir(5)和 Freundlich(6)3种 模型对实验数据进行拟合 结果如表3所示.

$$Q = K_{\rm d}C_{\rm e} + b \tag{4}$$

$$Q = \frac{K_{\rm L}C_{\rm S,max}C_{\rm e}}{1 + K_{\rm L}C_{\rm e}}$$
(5)

$$Q = K_{\rm L} C_{\rm e}^n \tag{6}$$

式中, Q 表示吸附质在沉积物中的吸附量 ( $mg \cdot kg^{-1}$ );  $C_e$ 为吸附质在液相中的平衡浓度 ( $mg \cdot L^{-1}$ );  $K_d \cdot K_F$ 和  $K_L$ 分别为3种模型所对应的 参数.

表 3 两种沉积物对萘的 3 种不同吸附模型的模型参数 Table 3 Sorption model parameters of naphthalene on the sediments

			1 1	1					
资书集	线性拟合			Langmuir 拟合			Freundlich 拟合		
沉积物	$K_{\rm d}/($ L•kg <sup>-1</sup> )	$R^2$	K <sub>L</sub>	$q_0$	$R^2$	n	$K_{ m F}{}^{ m a)}$	$R^2$	
L	244.8	0.9904	1.521	285.7	0.9850	0.8715	258.1	0.9944	
D	114.3	0.9918	1.490	192.3	0.9882	0.7692	134.6	0.9955	

注: a) K<sub>F</sub> 单位为 [( µg•g<sup>-1</sup>) /( µg•L<sup>-1</sup>) <sup>n</sup>]

等温吸附模型模拟结果显示,Linear 模型和 Freundlich 模型均能够较好的反映萘在两种沉积物 L和D上的吸附情况(*R*<sup>2</sup> > 0.99),Freundlich 模型 中的*n*值分别为0.8715和0.7692,说明萘在沉积 物上的吸附表现出一定的非线性.这是由于河流沉 积物组分的复杂和表面的不均匀性,疏水性有机物 在进行固液两相分配过程中,同时存在着线性的吸 附/分配作用和非线性的表面吸附作用(Weber et al., 1992; Wang et al. 2005),这两种吸附机制共同决定了多环芳烃萘在沉积物 L 和 D 上的吸附 行为.

3.2 沉积物有机质的溶解性实验

按照2.2 节的方法,将沉积物按照10g•L<sup>-1</sup>的 投加量加入至背景电解质溶液中,定时取样测定其 TOC 和 UV 554值,达到平衡后测定沉积物溶出物的 分子量分布.结果如图2 和图3 所示.



#### 图 2 沉积物有机质的溶出曲线





沉积物浸出液相对分子量分布及 Peakfit 拟合结果 图 3 Fig. 3 The molecular weight distribution and peakfit results of sediment extracts

从图2可以看出,沉积物加入背景电解质溶液 后存在有机物溶解平衡现象,沉积物 L 中可溶性有 机物含量高于沉积物 D. 整个有机物平衡过程大致 可分为前3h的快速溶出阶段和3h后的慢速平衡 阶段1经过28点而in沉积物有机质的溶出基本法到ublishing House All rights reserved, b. http://www.cnki.net

平衡,此时沉积物 L 浸出液的单位 TOC 和 UV254值 分别达到 0.73 mg·g<sup>-1</sup>和 0.188 均高于沉积物 D 的  $0.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.171.

利用 Peakfit 软件对平衡后沉积物浸出液的相 对分子量分布进行积分拟合分析,发现沉积物 L 浸 出液主要由4个峰叠加形成,相对分子量集中在 204.59、226.58、356.36 和 412.95 附近, 拟合峰面 积分别为0.9079、0.8944、0.9670和0.9993; 沉积物 D 的浸出液相对分子量分布主要集中在 166.89、 200.05、360.43 和 403.69 左右, 对应的拟合峰面积 为 0. 6088、0. 6371、0. 8899 和 0. 9021. 这一方面是由 于沉积物因受到污染类型(如生活污水、工业废水 等污染)的不同而导致所含有机物的种类和含量存 在差异,另一方面沉积物的自身理化性质会影响其 中有机物的浸出过程 使得污染物在不同浸出液中 的解吸行为可能有所变化.





水化学条件对沉积物解吸体系的影响(a. 沉积物 L 在解 图4 吸过程中溶液 TOC 的变化; b. 沉积物 D 在解吸过程中溶 液 TOC 的变化)

Fig. 4 Differences in aqueous chemical conditions for the desorption experiments as compared to those of the adsorption equilibria TOC concentration in the process of

2475

30 卷

解吸体系中 TOC 变化情况,结果如图 4 所示. 从图 中可以看出,按照传统方法加入背景电解液作为沉 积物解吸的环境体系,平衡时 TOC 值比沉积物-水 环境交换平衡体系(吸附环境体系)有显著降低,随 着解吸次数的增加,吸附和解吸体系的水化学条件 差异越加明显. 沉积物 L 和 D 在吸附平衡时体系的 TOC 值分别为 7.26 和 3.45 mg·L<sup>-1</sup>,而以背景电解 质溶液作为解吸体系,平衡时溶液的平均 TOC 值仅 为 1.08 和 0.87 mg·L<sup>-1</sup>,相比于吸附体系,TOC 含 量分别降低了 85.01%和 74.68%;而加入沉积物 L 和 D 的浸出液作为解吸的环境体系,平衡时其平均 TOC 值分别为 7.08 和 3.48 mg·L<sup>-1</sup>,与吸附体系 TOC 值接近. 由此可见,传统研究污染物在沉积物 上解吸规律时采用加入背景电解质溶液的方法会 引起吸附-解吸水化学条件的不一致,这种差异可能 会对污染物在沉积物上的解吸行为产生影响,进而 影响到疏水性有机污染物在沉积物-水环境间的迁 移、转化过程.

3.3 不同水化学条件对萘解吸迟滞性的影响

选择传统上的背景电解质溶液(CaCl<sub>2</sub>和 NaN<sub>3</sub> 水溶液)和本研究中的沉积物浸出液(沉积物平衡 溶出物)作为多环芳烃萘从两种沉积物中解吸过程 的不同水化学体系进行对比实验,按照2.2节的方 法,考察萘在这两种环境体系中的解吸行为,其吸 附-解吸等温线结果如图5所示.





根据表 3 和表 4 列出的 Freundlich 拟合参数, 计算 20℃时 3 种不同平衡浓度( $C_e$ 为 0.05、0.5 和 1.0 mg•L<sup>-1</sup>)下, 萘在两种沉积物和不同水化学条 件下的解吸滞后指数 HI(见表 4).

从图 5 和表 4 可以看出 不同水化学条件下 ,萘 在两种沉积物中的解吸过程均表现出一定的滞后 现象,解吸等温线呈现出非线性 n 值在 0.79~0.88 之间,计算发现,萘分子在高平衡浓度的条件下表 现出更小的 HI 值,说明其更容易从沉积物上解吸 下来.这是因为根据吸附能量位理论(Chen *et al.*, 2007),在溶质浓度较高的情况下,污染物分子占 据了沉积物表面的大量低能量吸附位点,它们与 沉积物的结合力小,更容易被解吸入环境中,成为 吸附的可逆过程.从图 5 还可以明显看出,多环芳 烃萘在沉积物浸出液中表现出较弱的解吸滞后 性,吸附在沉积物L和D中的萘分子在背景电解

## 质溶液中的平均解吸滞后系数分别为 0.040 和 0.135 ,显著高于其在沉积物浸出液中的滞后系数

0.015和0.072.

表 4 沉积物中萘的解吸等温线与 Freundlich 模型拟合参数及滞后系数

Table 4 Desorption isotherm parameters fitted by the Freundlich model and the calculated hysteresis index of naphthalene

混和物 冲发了温炎 小儿水妖田	滞后系数 HI		
$K_{\rm F}$ $n$ $R^2$ $C_{\rm e} = 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{\rm e} = 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{\rm e} =$	1.0 mg•L <sup>-1</sup>		
L <sup>a)</sup> 352.05 0.8274 0.9939 0.054 0.040	0.028		
L <sup>b)</sup> 283.66 0.8760 0.9876 0.017 0.015	0.014		
D <sup>a)</sup> 309.31 0.7961 0.9940 0.167 0.149	0.134		
D <sup>b)</sup> 197.11 0.7991 0.9949 0.077 0.072	0.067		

注: a) 沉积物在背景电解质溶液中进行解吸; b) 沉积物在沉积物浸出液中进行解吸.

	Table 5	Average desorption capaci	ty of naphthalene in sedi	ment extracts				
ᅋᇷ								
儿怀利	$C_{\rm e} = 0.2  {\rm mg} \cdot {\rm L}^{-1}$	$C_{\rm e} = 0.5  {\rm mg} \cdot {\rm L}^{-1}$	$C_{\rm e} = 1.0  {\rm mg} \cdot {\rm L}^{-1}$	$C_{\rm e} = 2.0  {\rm mg} \cdot {\rm L}^{-1}$	$C_{\rm e} = 4.0  {\rm mg} \cdot {\rm L}^{-1}$			
沉积物 L	3.14	3.91	5.86	67.12	12.27			
沉积物 D	2.40	3.57	4.87	6.20	8.20			

注: 解吸变化量 = [∑(沉积物浸出液中的解吸量 - 背景电解液中的解吸量 ]/解吸次数

另外 根据萘在沉积物浸出液中的平均解吸变 化量(表5)可以发现 在不同起始浓度下 萘在沉积 物浸出液中的解吸量 都高于其在背景电解液中的 值. 随着浓度的增加 ,解吸增加量也随之加大. 以上 数据表明 多环芳烃萘在沉积物浸出液中具有较强 的解吸性,更容易从沉积物中解吸下来,结合图4可 推断 这种解吸量的变化是由解吸体系中水化学条 件的改变(体系 TOC 的变化)引起的.在吸附和解吸 的水化学条件一致的条件下(溶液 TOC 值接近) 沉 积物中萘的解吸量变大 污染物能够更容易的从沉 积物转移至水环境中.吸附-解吸水化学条件的一致 性是研究污染物在天然实际水环境中吸附一解吸行 为的关键条件 对污染物在实际水体中的环境行为 发挥着重要作用.以往采用背景电解质溶液作为解 吸体系的研究结果 ,高估了疏水性有机物在沉积物 上的解吸滞后性(Weber et al., 1996; Xing et al., 1997; Johnson et al. 2001; Baalousha et al. 2006; 吴 文伶等 2009). 目前,关于沉积物浸出液会减弱疏 水性有机物在沉积物上解吸滞后性的现象还未见 报道 沉积物浸出液中所含物质的复杂性和多样性 将会通过不同的方式对污染物的解吸行为产生影 响. 笔者认为 ,污染物在沉积物浸出液中滞后性的 减弱一方面可能是由于其中增加的有机物(表现为 TOC 值的增大) 在水环境中表现出类似有机相的 "再分配"作用,使得处于沉积物表面低能量吸附位 点上的污染物分子与水环境体系的作用力增强而

发生脱稳脱附过程,从而促进了疏水性有机物的解 吸;另一方面,沉积物浸出液中有机物可能会改变 目标污染物与沉积物的结合状态,以及沉积物表面 的化学性质 从而导致疏水性有机污染物解吸能力 的增强.

## 4 结论(Conclusions)

1) 多环芳烃萘在沉积物上的吸附-解吸过程表 现出明显的滞后现象. 传统上选用背景电解质溶液 作为沉积物的解吸体系的方法 。会使得其 TOC 值比 吸附体系减少 74.68% ~85.01% 从而导致吸附-解 吸体系的水化学条件存在差异.

 在选择沉积物浸出液替代背景电解质溶液 的方法保证吸附-解吸水化学条件达到一致后,萘在 沉积物 L 和 D 浸出液中的平均解吸量 相比其在背 景电解质溶液中增加了 3.14 mg•kg<sup>-1</sup>和 2.40 mg•kg<sup>-1</sup>  $(C_e = 0.2 \text{ mg} \cdot L^{-1})$ . 说明吸附-解吸水化学条件的一 致性对萘在沉积物上的解吸过程具有促进作用 污 染物能够更加容易地从沉积物中解吸至实际天然 水体中 造成水环境的二次污染 加大对地表河流、 湖泊的控制与治理难度 进而对水生生物和人体健 康安全存在较大风险.

责任作者简介: 王东升(1970—), 男, 研究员, 主要从事微界 面水质过程及计算模式、水体颗粒物与沉积物、吸附絮凝理 论、高效纳米絮凝剂制备和水处理工艺技术等方面研究.

E-mail: wgds@ rcees. ac. cn.

### 参考文献(References):

Abu A , Smith S. 2005. Assessing sequestration of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by use of adsorption modeling and temperature-programmed desorption [J]. Environ Sci Technol , 39 (19): 7585—7591

## 鲍士旦. 2000.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社

- Bao S D. 2000. Chemical Analysis Method of soils [M]. Beijing: China Agriculture Press ( in Chinese)
- Baalousha M , Motelica-Heino M , Coustumer P L. 2006. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type , pH , salinity , and residence time [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects , 272(1-2): 48—55
- Chiou C T , Kile D E , Rutherford D W , et al. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions [J]. Environ Sci Technol , 34(7): 1254—1258
- Chen S , Nyman M C. 2007. Sorption and desorption behavior of benzidine in different solvent-sediment systems [J]. Chemosphere , 66(8): 1523—1534
- Huang W , Weber Jr W J. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10: relationships between sorption , hysteresis , and the chemical characteristics of organic domains [J]. Environ Sci Technol , 31(9): 2562—2569
- Huang W , Yu H , Weber Jr W J. 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 1. A comparative analysis of experimental protocols [J]. Journal of Contaminant Hydrolog , 31(2): 129—148
- Johnson M D , Keinath II T M , Weber Jr W J. 2001. A distributed reactivity model for sorption soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates [J]. Environ Sci Technol , 35(8): 1688—1695
- Luthy R G , Aiken G R , Brusseau M L , et al. 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents [J]. Environ Sci Technol , 31(12): 3341—3347
- Li J , Werth C J. 2001. Evaluating competitive sorption mechanisms of volatile organic compounds in soils and sediments using polymers and zeolites [J]. Environ Sci Technol , 35(3): 568-574
- 娄保锋,朱利中 杨坤. 2004. 苯及其取代物与对硝基苯胺在沉积物 上的竞争吸附[J].中国环境科学,24(3): 327—331
- Lou B F, Zhu L Z, Yang K. 2004. Competitive sorption behavior between p-nitroaniline and benzene and its monosubstituent in sediment-water system [J]. China Environmental Science 24(3): 327—331 (in Chinese)

- Lennartz B , Louchart X. 2007. Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural oils [J]. Environmental Pollution 46(1): 180—187
- Oren A , Chefetz B. 2005. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments [J]. Chemosphere , 61(1): 19—29
- Pignatello J J , Xing B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. Environ Sci Technol , 30(1): 1—11
- 曲久辉, 贺泓, 刘会娟. 2009. 典型环境微界面及其对污染物环境行 为的影响[J]. 环境科学学报, 29(1): 2-10
- Qu J H , He H , Liu H J. 2009. Typical environmental micro-interfaces and its effect on environmental behaviors of pollutants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 29 (1): 2—10 (in Chinese)
- 陶庆会,汤鸿霄.2004.共存污染物对阿特拉津在天然沉积物上吸附 的影响[J].环境科学学报 24(4):696-701
- Tao Q H , Tang H X. 2004. Influences of co-existing pollutants on the sorption of atrazine by natural sediment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 24 (4): 696—701( in Chinese)
- Weber Jr W J. McGinley P M, Katz L E. 1992. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. Environ Sci Technol, 26 (10): 1955—1962
- Weber Jr W J, Huang W. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. Environ Sci Technol , 30(3): 881–888
- Wang X , Sato T , Xing B. 2005. Sorption and Displacement of Pyrene in Soils and Sediments [J]. Environ Sci Technol , 39 (22): 8712-8718
- 吴文伶 孙红文.2009. 菲在沉积物上的吸附-解吸研究 [J]. 环境科 学,30(4):1133—1138
- Wu W L , Sun H W. 2009. Sorption and desorption of phenanthrene on sediments [J]. Environmental Science ,30 (4): 1133—1138 ( in Chinese)
- Xing B S , Pignatello J J , Gigliotti B. 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. Environ Sci Technol , 30(8): 2432—2440
- Xing B S, Pignatello J J. 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter [J]. Environ Sci Technol, 31(3): 792—799
- Xing B S, Pignatello J J. 1998. Competitive sorption between 1, 3– Dichlorobenzene or 2 *A*-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter[J]. Environ Sci Technol 32(5): 614—619