

天然土壤对 BDE-47 的吸附特征

李卫波¹, 陈江麟², 刘文新^{1*}, 程芳芳¹

(1. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 国家海洋局北海标准计量中心, 山东 青岛 266033)

摘要: 研究了 BDE-47 在 3 种不同有机质含量的天然土壤上的吸附行为, 包括吸附过程动力学和热力学等温线。结果表明, 双室一级动力学模式较单室一级动力学模式更适于描述 BDE-47 在天然土壤上的吸附过程动力学特征, 尤其是在吸附初始阶段(0~49 h)。快吸附在自吸附初始到表现吸附平衡的整体吸附过程中占据优势地位, 而慢吸附的贡献率则逐渐增加并在 97 h 后达到相对稳定。快吸附达到其吸附容量的时间远快于慢吸附。在吸附开始阶段的 3~5 h, BDE-47 吸附总量的增加主要决定于快吸附, 但在后续的吸附阶段, 慢吸附的影响逐渐成为主导。因 BDE-47 水相溶解度很低, 在较窄的平衡浓度范围内, 线性分配模式和非线性 Freundlich 模式对 BDE-47 的吸附等温线都能提供很好的拟合结果。在 Freundlich 模型结果中, 具有较低(0.72%)和较高(7.90%) TOC 分数的土样的非线性指数 n 都明显低于 1.0(分别为 0.75 ± 0.03 和 0.74 ± 0.02) 表明 2 种土样在相应的 BDE-47 平衡浓度范围内表现出一定的非线性吸附特征, 而另一 TOC 分数居中(2.86%)的土样则表现出显著的线性行为, 其非线性指数 n 明显接近 1.0 (1.03 ± 0.03)。

关键词: BDE-47; 土壤; 吸附; 动力学; 等温线

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)07-1305-09

Sorption Characteristics of BDE-47 on Natural Soils

LI Wei-bo¹, CHEN Jiang-lin², LIU Wen-xin^{1*}, CHENG Fang-fang¹

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. North China Sea Standard and Metrology Center of State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China)

Abstract: The sorption kinetic and isothermal behaviors of BDE-47 on three natural soils with different soil organic matter fractions (f_{oc}) were studied. The results demonstrated that a two (fast and slow)-compartment first-order model was more appropriate for describing the sorption kinetic data, compared to a one-compartment first-order model, especially in the initial sorption stage within 49 h. The fast sorption was dominant during the whole sorption process from beginning to the apparent sorption equilibrium; while the contribution of the slow sorption to the total sorption amount gradually increased over time and then attained to a plateau at 97 h. The achieving time to the individual sorption capacity for the fast sorption was much shorter than that for the slow sorption. The contribution of the fast sorption to the increase in the total sorption amount of BDE-47 was prevailing at the start of sorption process from 3 h to 5 h; while the fraction of the slow sorption became principal in the subsequent stage of sorption process. Within the narrow equilibrium concentration range due to the fairly low aqueous solubility of BDE-47, the fitting results by the linear partitioning model were comparable with the linear portion by the nonlinear Freundlich model in this study. As for the Freundlich model, the nonlinear exponent (n) values of BDE-47 for the two samples with lower f_{oc} (0.72%) or higher f_{oc} (7.90%) were obviously lower than 1.0 (0.75 ± 0.03 and 0.74 ± 0.02 , respectively), suggesting somewhat nonlinear sorption characteristics in the studied range of apparent equilibrium concentrations of BDE-47; whereas the linear behavior of BDE-47 for the left sample with medium f_{oc} (2.86%) was indicated by its n value much closed to 1.0 (1.03 ± 0.03).

Keywords: BDE-47; soil; sorption; kinetics; isotherms

收稿日期: 2010-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40773054), 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2007AA06Z408)

作者简介: 李卫波(1983—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生。E-mail: puddingbobo@163.com

* 通讯作者: 刘文新 E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn.

作为以往普遍使用的溴代阻燃剂成分,多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)不仅在多种环境介质中被广泛检出,而且某些组分已被证实具有神经毒性、致癌性和致功能紊乱^[1],例如高溴代降解产物 BDE-47。由于 PBDEs 能通过饮食^[2]、室内/外空气^[3-4]及特定条件(如儿童玩具^[5]、儿童吃土行为)等直接暴露于人体,并经由食物链/网富集和放大^[6],其生态毒理学效应日益受到重视^[7]。土壤在多介质体系中通常作为持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)的富集汇和二次释放源^[8],而土壤有机质(soil organic materials, SOM)及其组分的吸附作用是其中的核心控制过程之一,直接影响 POPs 的归趋和生物效应^[9-10],也对污染土壤的控制与修复具有重要的指导意义。

迄今为止,多数研究集中在 PBDEs 的多介质分布、跨界传输、降解转化和毒理效应等方面^[11],但多溴联苯醚土壤吸附行为的相关研究仍然比较匮乏和不足,仅有极少数与植物吸收有关的非生物吸附、低溴代组分(如 BDE-28)的吸附动力学、热力学等温线特征的报道^[12-15]。为进一步补充和验证已有的成果,本文拟选择另一具有代表性的 PBDEs 组分(BDE-47)为例,研究其在不同有机质含量的天然土壤上的吸附动力学和吸附等温线。研究结果可为深入开展土壤中 PBDEs 迁移、转化和归趋的研究提供背景资料,也可作为 PBDEs 污染土壤的控制与治理提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 试剂

BDE-47 标准固体样品(纯度>99.9%)和标准溶液购于 AccuStandard 公司(USA)。用作内标定量的¹³C 标记 BDE-47 购于剑桥同位素实验室(USA)。所有化学试剂均为分析纯以上级别,所有有机溶剂使用前均进行重蒸净化。BDE-47 标准储备液使用甲醇制备并用背景溶液完成逐级稀释,背景溶液内含 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 以维持体系离子强度和土壤颗粒稳定性,以及 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 用以抑制微生物的降解活

性,稀释过程中需保证甲醇所占的体积分数低于 0.1%以避免可能的共溶剂效应^[16]。

1.2 样品采集与预处理

土样采自北京北部远郊背景区内的天然荒地,现场无人为扰动。土样属褐土类(淋溶褐土或碳酸盐褐土),各类污染物的背景含量均低于相应仪器的检测限,故可忽略不计。所有土样经室温风干后,剔除石块、动植物残体等杂质,筛分通过 2 mm 孔径的金属筛并避光保存。土样有机碳分数(f_{oc})利用总有机碳分析仪检测(TOC 5000, Shimadzu);参照文献方法^[17]测定土样有机质主要组分(如富里酸、胡敏酸和胡敏素)比例,将 5 g 土样放入 25 mL 无 CO₂ 蒸馏水中,用 pH 计测定土样 pH 值;采用激光粒度仪(A22, Fritsch)测定样品的颗粒组成。分析结果列于表 1。

1.3 批量吸附实验

1.3.1 吸附过程动力学

为确保分析数据的可靠性和准确性,在表观吸附平衡阶段,水相 BDE-47 浓度的变化应位于初始加入浓度的 10%~90%^[18]。本文根据不同土样的有机质含量,通过预实验确定各土样的水土比分别为 200:1(1 号土样)和 500:1(2、3 号土样)。

将 BDE-47 固体标准样品在甲醇中制成标准储备液,再利用背景溶液(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 200 mg·L⁻¹ NaN₃)逐级稀释至初始浓度约为 45 μg·L⁻¹ BDE-47 溶液(常温下 BDE-47 水相溶解度约为 49 μg·L⁻¹^[19])。包括初始零点在内,吸附过程动力学实验共设 13 个吸附时间点,每个时间点包括 2 个平行样。在此基础上,称取 0.050 0 g(1 号土)、0.020 0 g(2 号土)和 0.020 0 g(3 号土)土样分别加入到 13×2×3 个(13 个采样时间点,2 个平行样,3 种土样)10 mL 玻璃离心管中,每个离心管中再加入 10 mL 初始浓度溶液。将所有离心管在室温(约 20 ℃)条件下密封避光(外包装铝箔)保存,并在垂直平面混合器(TDL80-2B, Anke)上以 30 r·min⁻¹ 的速率进行混合。根据预实验结果,土样采样时段为 0~265 h。在设定的采样时间点,取出 1~3 号土样各 2 支离心管,称重记做 M1,以 2 500

表 1 土样基本理化性质

Table 1 Physicochemical property of the studied soil samples

土样代号	pH	$f_{oc}/\%$	富里酸/ $\%$	胡敏酸/ $\%$	胡敏素/ $\%$	黏土(< 0.002 mm)/ $\%$	粉砂(0.002-0.02 mm)/ $\%$	细砂(0.02-0.2 mm)/ $\%$	粗砂(> 0.2 mm)/ $\%$
1	7.8	0.70	0.19	0.13	0.39	2.6	30.0	67.4	0.0
2	7.4	2.86	0.68	0.87	1.31	2.8	32.3	62.9	2.0
3	7.1	7.90	1.98	1.37	4.54	2.6	34.6	57.0	5.8

$r \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率离心 30 min, 分离固液两相, 小心倒出部分上清液至 25 mL 比色管中, 称重记做 M2, 用作液相 PBDEs 的浓度测定。利用 M1 和 M2 的质量差以及 PBDEs 溶液密度计算得到所取上清液的体积。

1.3.2 吸附等温线

根据上述动力学预备性实验结果, 选择 168 h(7 d) 为达到吸附表观平衡的时间。在此基础上, 采用批量实验方法^[20]确定不同土样吸附 BDE-47 的平衡等温线。每种土样的吸附等温曲线上包括 9 个 BDE-47 浓度水平, 每个浓度水平设有 2 个平行。分别在 $10 \times 2 \times 4$ 个(9 个浓度水平加 1 个背景(不含 BDE-47) 2 个平行, 4 种土样) 玻璃离心管中称取一定量的土样(根据前文所述, 不同有机质含量土样采用不同的水土比, 1 号土样为 200:1, 2、3 号土样为 500:1) 加入配制的 BDE-47 溶液 ($0 \sim 45 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。将离心管在室温(约 20°C) 条件下密封后避光保存, 在垂直平面混合器上以 $30 r \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率混合 7 d, 称重记做 M1。此后, 用 $2500 r \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率离心 30 min, 以分离固、液两相, 小心倒出部分上清液至 25 mL 比色管中, 然后称重记做 M2, 用作液相 BDE-47 浓度测定。利用 M1 和 M2 的质量差以及 BDE-47 背景溶液密度确定所取上清液的体积。

1.4 分析检测

1.4.1 水相样品

利用液液萃取方法^[21]提取水相中的 BDE-47。在每个 25 mL 比色管中加入 2 mL 正己烷, 然后将浓度 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $50 \mu\text{L}$ ^{13}C 标记 BDE-47 内标加入, 再倒入上清液进行混合。比色管加盖密封后以 $300 r \cdot \text{min}^{-1}$ 混合振荡 2 min, 然后静置 10 min, 重复振荡 2 min, 再静置 10 min。最后, 小心移取少量正己烷相加入到样品池中用于 GC-MS 检测。

1.4.2 仪器分析

水相样品中 BDE-47 的检测采用气相色谱-质谱联用技术(GC, HP 6890N, Agilent; MSD, HP 5973, Agilent), 配备自动进样器(HP 7683, Agilent)。

根据文献所介绍的方法略加改进后完成 BDE-47 的定性与定量^[22-23]。简述之, 采用不分流进样方式, 进样 2 min 后, 激活吹起阀。采用 HP-5 MS 色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 变温控制程序为: 初始温度设为 110°C , 保持 1 min, 按 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 180°C 并保持 1 min, 以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 240°C , 并最终保持 5 min。载气为 He, 恒定流速为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。GC 进样口温度保持在 290°C 。MS 采用 EI 模式, 离子源

温度为 246°C , 电子能量为 70 eV。定性采用选择离子模式。BDE-47 的方法检出下限(以 3 倍噪声计算)为 $4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.5 质控与质保

每个动力学采样时间点包括 2 个平行样。每条吸附等温线通常包括 9 个浓度水平, 每个水平包括 2 个平行样。平行样的测定结果偏差控制在 5% 以内。测定吸附过程空白以扣除背景干扰, 每检测 10 个样品加测 1 个控制标准。每组吸附动力学或热力学过程曲线(10~12 个样品)包括一个程序空白, 即只加入吸附剂(土样)而不添加吸附质(BDE-47), 从加入吸附剂开始与其他样品一同完成样品前处理和分析全流程。本文利用正己烷完成液-液萃取过程, 在 10 mL 含不同浓度($0 \sim 45 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) BDE-47 的背景溶液中加入 2 mL 正己烷萃取, 并完成 GC-MS 检测, 方法回收率为 94%~115%。吸附过程回收率采用如下的基质加标法: 根据吸附等温线所设定的浓度水平系列(选择其中 10、15、20、25、30、35、40 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $45 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 每个浓度水平包括两个平行样), 在背景溶液中添加标准溶液, 然后随同与其相同浓度的实验样品按照相同的流程完成实验, 再利用实测浓度与标准浓度进行比较, 获得过程方法回收率为 90%~98%。

1.6 数据处理

1.6.1 吸附过程动力学模拟

吸附过程的单室一级动力学公式如下:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - e^{-kt} \quad (1)$$

式中 q_t 在反应时间 t 时固相 BDE-47 浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; q_e 为在表观吸附平衡时固相 BDE-47 的浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; t 为吸附时间 h; k 为反应速率 h^{-1} 。

在流行的土壤有机质多域吸附机理模式中^[24-25], 不同的吸附域会表现出不同的吸附行为, 基于此, 多室吸附动力学模型常被用于描述天然土壤中憎水有机污染物的吸附动力学, 例如包含快、慢吸附单元/分室(分别对应快、慢吸附过程)的双室一级动力学模型^[18, 26]:

$$\frac{q_t}{q_e} = f_1(1 - e^{-k_1 t}) + f_2(1 - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

式中 q_t 在反应时间 t 时固相 BDE-47 浓度($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); q_e 代表在表观吸附平衡时固相 BDE-47 的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); t 为吸附时间; k_1 和 k_2 分别代表快、慢吸附单元/室的速率常数; f_1 和 f_2 则分别代表快、慢吸附单元/室的贡献分数, 并满足关系式 $f_1 + f_2 = 1$ 。

1.6.2 吸附热力学等温线模拟

相对 PAHs 等 POPs 而言, BDE-47 的水溶解度非常低(约 $49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [19]), 为进行比较, 本文首先采用较为经典的线性分配模式:

$$q_e = K_D \times c_e \text{ 或 } q_{e-OC} = \frac{K_D}{f_{OC}} \times c_e = K_{D-OC} \times c_e \quad (3)$$

式中 $K_D(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$ 和 $q_e(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ 分别代表吸附系数和表观平衡吸附浓度, c_e 代表表观吸附平衡时水相中 BDE-47 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), $K_{D-OC}(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\text{OC})$ 和 $q_{e-OC}(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{OC})$ 分别代表经有机碳分数(f_{OC})校正的 K_D 和 q_e 。

很多研究[14-22]业已指出, 非线性吸附和竞争吸附普遍存在于憎水有机物中, 并可用双域模型加以解释。由于双域模式中存在较多的参数, 与双域模式数值上相关的经验型 Freundlich 模式在实际研究中被广泛采用, 来近似拟合实验数据[27-28]。其主要表达式如下:

$$q_{e-OC} = K_{F-OC} \times (c_e)^n \quad (4)$$

式中 q_{e-OC} 是经有机碳分数 f_{OC} 校正的表观平衡时固相浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{OC}$), c_e 代表表观平衡时的水相浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), K_{F-OC} 表示模型中经有机碳校正的吸附容量系数即亲和力系数 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{OC}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^n$, n 则表示非线性指数。

鉴于许多吸附剂在不同水相浓度条件下可能表现出不同的吸附特性[29], 研究人员就此提出利用经有机碳分数(f_{OC})标准化的、与模型拟合曲线上特定水相浓度(如 $c=0.1c_s$, c_s 为化合物的水相溶解度)对应的单点吸附系数 K_{OC} 来处理吸附等温线数据[9, 18, 30-31], 例如推导浓度数据点所对应的曲线斜率并进一步通过 f_{OC} 加以校正。这种方法有助于与大量已有的 K_{OC} 数据进行结果对比[32]。

此外, 为比较不同模型之间的拟合效果, 拟采用平均权重方差[28](mean-weighted-square-error, $MWSE$)和校正可决系数(r_{corr}^2)进行不同模型拟合效果的比较:

$$MWSE = \frac{(q_{\text{measure}} - q_{\text{model}})^2}{F \times q_{\text{measure}}^2} \quad (5)$$

式中 q_{measure} 和 q_{model} 分别表示实测的 BDE-47 平衡吸附浓度和模型拟合的 BDE-47 估算浓度; F 是模型自由度(线性模型 $F=N-1$, Freundlich 模型 $F=N-2$, N 是实验数据点数)。

由于不同拟合模型的拟合参数个数不同, 为便于准确比较拟合结果, 采用经校正的可决系数(r_{corr}^2)代替原始的可决系数(r^2):

$$r_{corr}^2 = 1 - \frac{(N-1) \times (1-r^2)}{N-m-1} \quad (6)$$

式中 N 和 m 分别代表实验数据点数和拟合参数个数(线性模型中 $m=1$, Freundlich 模型中 $m=2$)。

2 结果与讨论

2.1 吸附过程动力学

土样吸附 BDE-47 的动力学实测数据及其 2 种模型拟合结果如图 1 所示。模型拟合参数以及快、慢吸附过程各自的贡献分数列于表 2。一般地, 双室一级动力学模式适于描述包含有快、慢吸附过程的双域吸附模型[18, 25]。根据吸附速率常数(k)的差别, 土壤吸

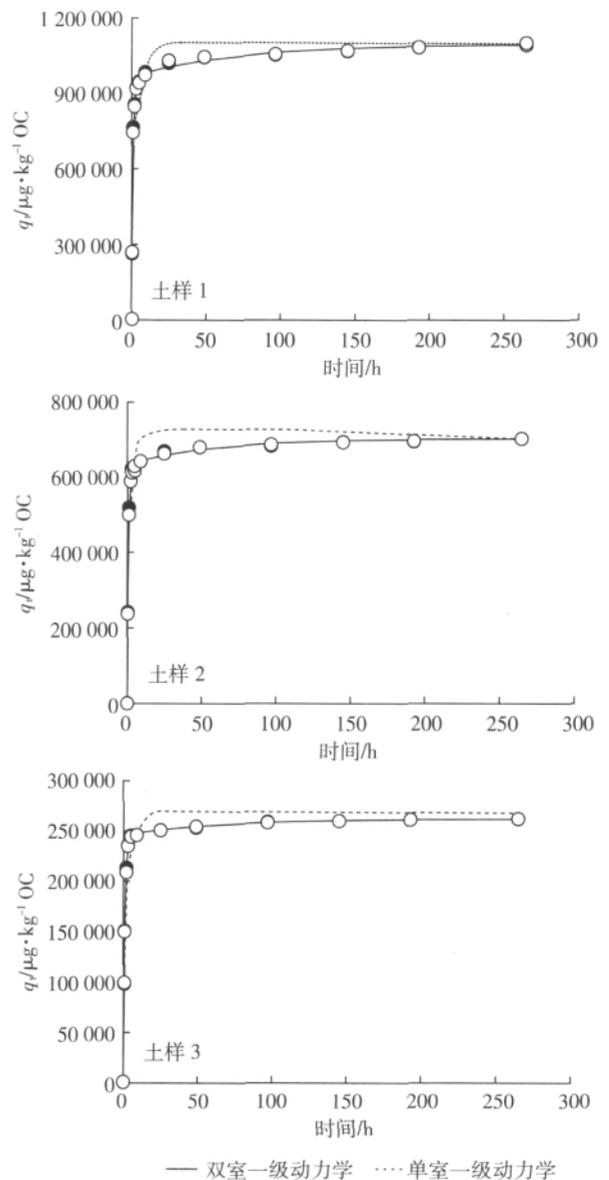


图 1 土样对 BDE-47 的动态吸附量(q_t)及其模型拟合结果
Figure 1 Data points of kinetic sorption amount(q_t) and model fitting results of BDE-47 sorption on the soil samples using the one-compartment first-order model and two-compartment first-order model, respectively

附域可在数值上划分为快、慢吸附单元,前者(k_1)相对于后者(k_2)通常表现出具有较高的速率常数,这与本文结果相似(参见表2)。

根据图1,至97 h时,3种土样已基本达到各自的动力学表观吸附平衡,即接近各自的表观吸附饱和容量(>97%)。双室模型的拟合效果明显优于单室模型,尤其表现在初始阶段(0~49 h)。3种土样的有机碳标化的表观吸附容量 q_{e-oc} 与其有机碳分数 f_{oc} 呈现负相关趋势($\ln q_{e-oc} = -0.57 \ln f_{oc} + 13.81$, $r^2=0.91$, $N=3$)。

由图1和表2,BDE-47快、慢吸附过程的平均速率常数比值(k_1/k_2)分别为76.2(土样1)、70.2(土样2)和60.8(土样3),不同土样属于同一数量级。这些结果低于或稍高于利用相同土样获得的多环芳烃组分菲(phenanthrene)的吸附动力学(0~168 h)特征结果(土样1 $k_1/k_2=2.78/0.02=139.0$,土样2 $k_1/k_2=10.55/0.21=50.2$,土样3 $k_1/k_2=3.48/0.02=174.0$)^[18]。3种土样快吸附单元所占平均分数(土样1、土样2和土样3的 f_1 分别为0.88、0.90和0.94)都远大于慢吸附单元(土样1、土样2和土样3的 $f_2=1-f_1$ 分别为0.12、0.10和0.06),表明快吸附分室占据明显优势。这一情形从图2中得到体现,即快吸附在吸附动力学整体过程中占据主导地位,尤其是初始阶段,然后逐渐有所降低,并在表观平衡阶段趋于稳定(此阶段土样1~3中快吸附贡献比例分别为88%、90%和94%);另一方面,慢吸附贡献比例则伴随吸附时间延长而逐步增加,随后也逐渐达到稳定。同时 f_1 的结果也普遍高于利用相同土样对菲的吸附动力学(0~168 h)特征结果(土样1、土样2和土样3的 f_1 分别为0.79、0.70和0.87)。根据图1和表2的结果(如 r_{corr}^2),双室一级动力学模型比单室一级动力学模型能够提供更为准确的拟合描述,尤其是在吸附过程前期(0~49 h)。本拟合结果与以往的研究成果^[25]一致:即双室一级动力学模式在6种经常使用的动力学拟合模型中被认为是较为合适的描述模型。

另外,快吸附量、慢吸附量对于BDE-47吸附总量的动态相对贡献如图2所示。很明显,从吸附过程

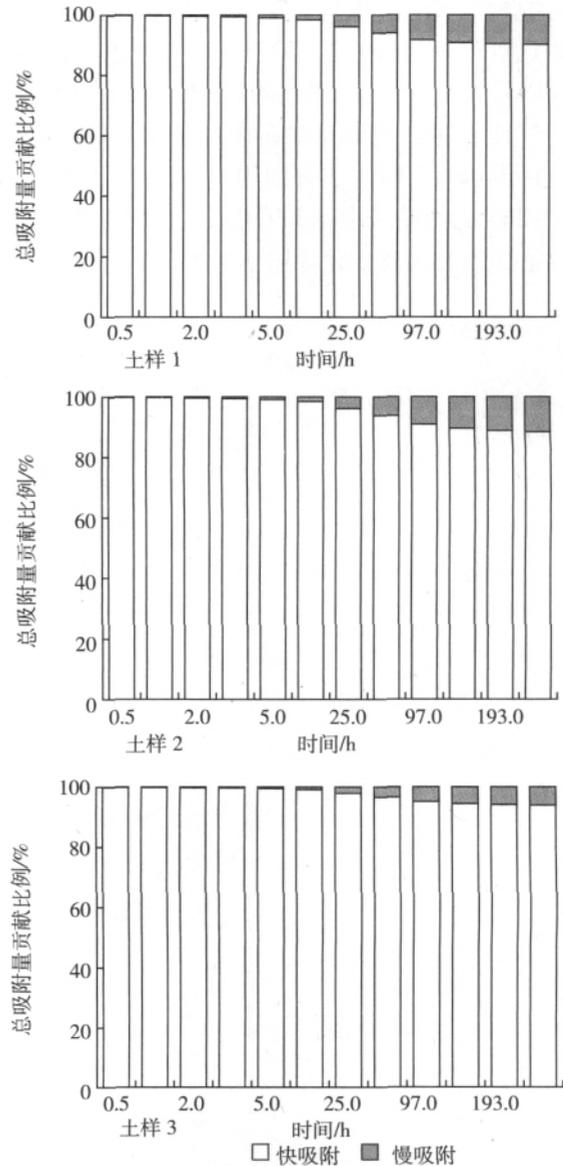


图2 快、慢吸附过程对土样吸附总量的贡献百分比
Figure 2 The contributions of fast sorption compartment and slow sorption compartment to the total sorption amount with contact time using the soil samples, respectively

表2 吸附动力学过程模型拟合结果

Table 2 Model fitting results of sorption kinetic data using the soil samples

土样代号	数据点数	单室一级		双室一级				
		k/h^{-1}	r^2/r_{corr}^2	k_1/h^{-1}	k_2/h^{-1}	k_1/k_2	f_1	r^2/r_{corr}^2
1	26	0.79±0.07	0.942/0.940	1.07±0.10	0.01±0.01	76.2	0.88±0.03	0.975/0.972
2	26	0.99±0.07	0.962/0.960	1.26±0.09	0.02±0.01	70.2	0.90±0.02	0.987/0.985
3	26	0.84±0.03	0.991/0.991	0.97±0.01	0.02±0.00	60.8	0.94±0.00	0.999/0.999

注 k 代表不同吸附单元的吸附速率常数;下标1和2分别表示双室一级动力学模式中的快、慢吸附单元/室; f_1 表示快吸附单元/室吸附量占BDE-47吸附总量的分数。

开始直至表观吸附平衡(265 h),快吸附过程始终占据优势地位,在吸附过程的初始阶段(0~9 h),土样快吸附的相对贡献比例均大于 98%的;此后,快吸附过程的贡献逐渐降低直至达到相对稳定的阶段(约在 97 h 以后)。另一方面,慢吸附过程的影响伴随吸附过程的延续而逐渐增加,并在表观平衡阶段达到稳定(相对贡献率,土样 1~3 分别为 12%、10%和 6%)。土样(0~265 h)的快吸附量和慢吸附量相对各自平衡吸附容量比率的动态变化如图 3 所示。

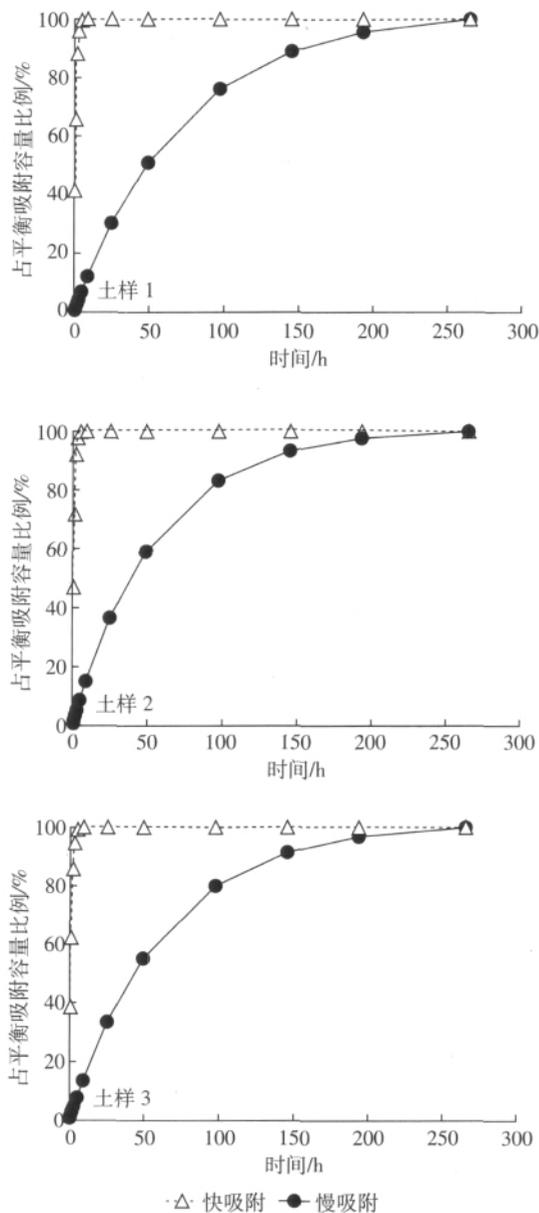


图 3 土样快、慢吸附相对各自 BDE-47 平衡吸附容量比例的动态变化

Figure 3 Ratios of fast sorption compartment and slow sorption compartment to their respective equilibrium sorption amount with contact time using the soil samples

就快吸附过程而言,土样 1~3 在 3.0 h 左右达到各自快吸附容量的 95%~98%,而慢吸附过程,在初始的 9 h,慢吸附相对其吸附容量比例的增长较为平缓,然后进入快速上升阶段;分别在 193 h 左右达到各自的慢吸附容量。由此,快吸附的动态变化主要集中于吸附过程的初始阶段,而慢吸附的动态变化则主要发生在后续阶段。从 BDE-47 总吸附量的动态变化角度出发,快吸附的优势影响主要集中在初始阶段,即 0~3 h (土样 1~3, >95%);而在样品各自后续的吸附 BDE-47 的过程中,慢吸附对土样吸附总量动态变化的贡献则占据主导地位(参见图 4)。值得关注的是,在土壤吸附过程的后期阶段(≥ 9 h),慢吸附的影响作用逐渐增强,这对于污染物在土壤多介质体系内迁移、转化和最终归趋都会产生重要影响,因而无论是模型模拟研究还是污染实地的治理与修复,都需给予慢吸附足够的重视。

目前,有关土壤有机质吸附憎水有机物的流行模式通常表述为多域模式^[24]或更为实用的双域模式^[26]。快吸附及其后续的慢吸附是双域模式的核心内容,土壤有机质 SOM 内部的吸附点位通常是非均匀的,在吸附初始(较短)时段内,占优势的快吸附主要发生在有机质外层结构疏松的组分上,而在后续(较长)的吸附时段,慢吸附过程主要发生在有机质外层结构较为致密的组分上^[16, 21, 26, 34]。利用相同的土样(1~3 号)菲的土壤吸附动力学过程曲线表现出与 BDE-47 类似的行为特征,表明 BDE-47 与菲的吸附可能发生在相同的土壤有机质吸附域内^[18]。就目前条件而言,尚难以将实际土壤有机质组分同不同吸附单元直接联系起来,但 BDE-47 吸附过程动力学中出现的双阶段现象以及不同吸附分室/单元所表现出的不同吸附特性为多域/双域吸附理论模式提供了补充证据。

2.2 吸附热力学等温线

由于理想状态的吸附平衡在现实环境中通常难以真正实现,已有研究^[16]指出,在非平衡条件下吸附等温曲线仍然可利用前述的 Freundlich 模式进行描述。而且,在表观吸附平衡之前,吸附等温线之间经常会表现出明显差异,而在达到表观平衡阶段后,吸附等温线之间的差别却会变得相当小^[30]。因此,本文 BDE-47 的吸附过程只截止到表观吸附平衡阶段。如前文数据处理部分所述,不同土样吸附 BDE-47 的等温线、以及利用经典的线性分配模型和非线性 Freundlich 模型的拟合结果如图 5 所示。相应的模型参数拟合结果汇总于表 3 和表 4。

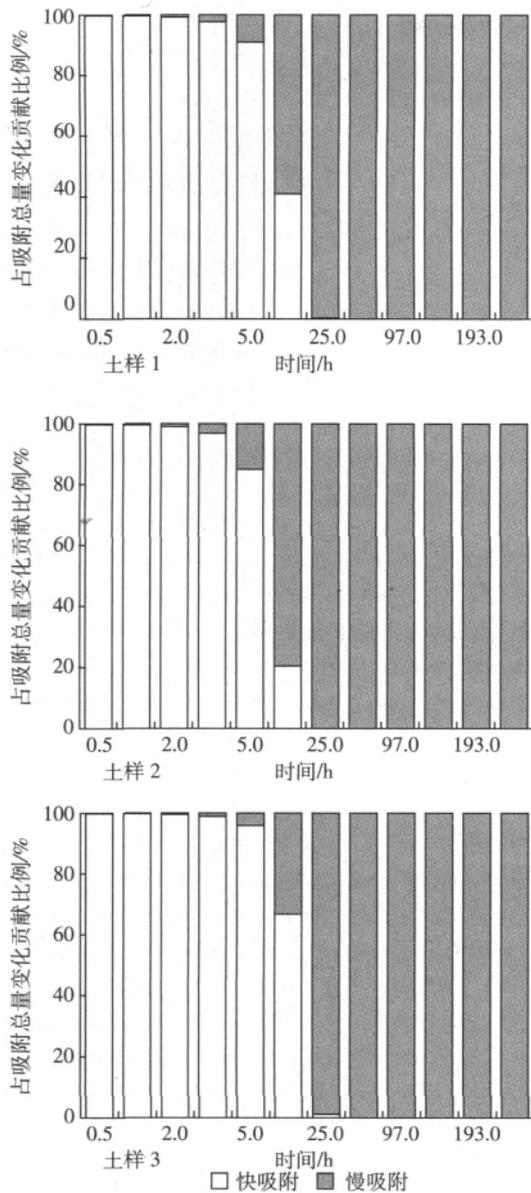


图4 快、慢吸附相对 BDE-47 吸附总量动态变化的相对贡献比例

Figure 4 The contributions of fast and slow sorption compartments to the increase in the total sorption amount of BDE-47 with contact time using the soil samples, respectively

根据表 3、表 4 提供的校正可决系数和平均权重

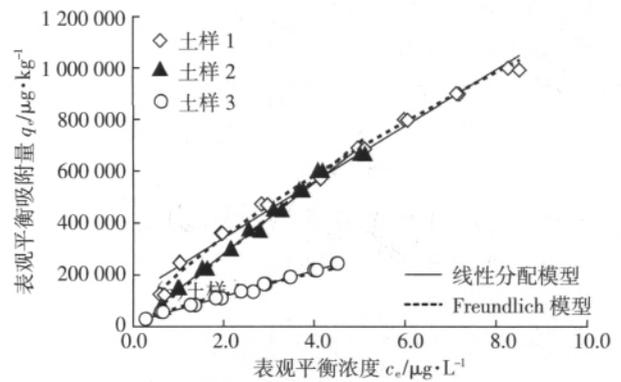
表 4 Freundlich 模式拟合土样吸附 BDE-47 的等温线结果

Table 4 Fitting results of sorption isotherms of BDE-47 by the soil samples using the Freundlich model at equilibrium time of 168 h

土样	r^2/r_{cor}^2	MWSE(均值±标准差)	n	lg K_{F-OC}	单点 lg K_{OC}		
					$c = 0.01c_s$	$c = 0.1c_s$	$c = 0.5c_s$
1	0.982/0.980	0.000 5±0.001 1	0.751±0.026	5.314±0.016	5.35	5.10	4.93
2	0.988/0.986	0.000 3±0.000 6	1.027±0.029	5.134±0.013	5.13	5.16	5.18
3	0.990/0.989	0.000 3±0.000 4	0.742±0.019	4.873±0.009	4.91	4.65	4.47

注 对于 MWSE n 和 lg K_{F-OC} 数据点的数目(N)为 18 n 和 lg K_{F-OC} 的统计显著性水平(P)为 0.05。

方差 MWSE 线性分配模型与 Freundlich 模型的拟合效果都较为满意且彼此接近。与吸附动力学不同, 吸附等温线模型参数(如 K_{D-OC} 和 K_{F-OC})的拟合结果与有机碳分数 f_{OC} 没有表现出明显的相关关系。根据表 4, 土样 1 和土样 3 表现出单点 lg K_{OC} 依水相 BDE-47 浓度 c 变化(即降低)的趋势, 而土样 2 则没有出现这种趋势(彼此接近)。在相同的 BDE-47 水相浓度 c 条件下, 不同土样的 lg K_{OC} 也未表现出明显的差别(大体处于同一数量级) 尤其是在较低浓度。土样 2 的非线性指数 n 接近 1.0 表明在所研究的浓度范围内, BDE-47



q_e denotes the sorbed amount at apparent equilibrium, and c_e represents the aqueous concentration at apparent equilibrium.

图 5 不同土样的吸附等温线实测数据以及线性模型和 Freundlich 模型的拟合结果

Figure 5 Sorption isotherms and fitting results by the linear model and the Freundlich model using the different soil samples

表 3 线性模型拟合土样吸附 BDE-47 的等温线结果

Table 3 Fitting results of sorption isotherms of BDE-47 by the soil samples using the linear partitioning model at the equilibrium time of 168 h

土样	r^2/r_{cor}^2	MWSE(均值±标准差)	lg K_{D-OC} (lg 均值±lg 标准差)
1	0.986/0.985	0.002 2±0.006 3	5.035±3.504
2	0.990/0.990	0.000 5±0.001 5	5.136±3.528
3	0.994/0.993	0.000 2±0.000 4	4.698±2.992

注 对于 MWSE 和 lg K_{D-OC} 数据点的数目(N)为 18 lg K_{D-OC} 的统计显著性水平(P)为 0.05。

在这种土样上表现出较强的线性行为特征,而土样 1 和 3 土样的 n 值在涉及的平衡浓度 c_e 范围内则明显低于 1.0, 说明其吸附 BDE-47 的过程具有一定的非线性特征^[9, 26, 31, 34-35]。有研究指出^[36] 模型参数 n 可用于描述吸附点位能量分布的指数,其取值愈小,土壤有机质中有机污染物孔隙填充方式的吸附所占比例愈高,吸附行为的非线性特征也愈明显。需要强调指出,在本文吸附等温线研究中,由于 BDE-47 的水相溶解度很低(约 $49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其 $\lg K_{\text{OW}}=6.81\pm 0.08$ ^[37]), 疏水性很强,比较而言,菲的 $\lg K_{\text{OW}}=4.46$ ^[38]), 通常会导致表观吸附平衡状态下其水相平衡浓度 c_e 更低且范围相当窄(低于 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 如图 5 所示)。因而在有限的水相平衡浓度内,线性分配模式和非线性 Freundlich 模式对 BDE-47 吸附行为的描述表现出一致性。

与多环芳烃 PAHs、有机氯农药 OCPs 等 POPs 类似, PBDEs 的吸附机理与土壤有机质含量及成分的异质性有关(前文中, BDE-47 双室(快、慢)一级过程动力学特征也验证这一论点), 大多数都表现为多端元或双域吸附模式^[24, 26], 吸附等温线的线型则相应地大多表现为非线性曲线,特别是在较高水相平衡浓度的范围内。我们前期有关另一低溴代典型组分(BDE-28)的土壤吸附行为(选用相同土样)^[14-15] 与本文的 BDE-47 在总体上颇为相近,例如,两者都遵循前述的双室一级动力学过程模式,而利用线性分配模式和非线性吸附模式(如 Freundlich 模式)也可较好地模拟吸附等温线实验数据。需要说明的是,由于低溴代组分 BDE-28 和 BDE-47 的水相溶解度相当低(前者约为 $70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、后者约为 $49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 实际的实验操作具有一定的难度(如在较低的水相溶解度范围内设置梯度浓度系列样品);另外,还会受到分析仪器 GC-MS 检测灵敏度的限制。因而,在 BDE-28 和 BDE-47 相对“狭窄”的水相平衡浓度范围内,本研究中受试土样的吸附等温线的非线性特征并不明显(即土壤有机质不同组分的影响差别不大),反而较为相似地体现出一定的线性分配的特点(如图 5 所示)。不过,上述现象仍有待进一步深入研究以期验证,譬如选用其他不同类型的土样等。

3 结论

(1)对比单室一级动力学模式,双室(含快、慢吸附室)一级动力学模式可提供更为精确的吸附过程动力学拟合结果,尤其是在吸附过程的初始阶段。

(2)从吸附过程开始直至表观平衡阶段,快吸附

都占据优势地位,并在吸附过程初始阶段发挥主导作用。慢吸附的影响则伴随吸附过程逐渐增强并趋向稳定,且在吸附过程的中后期阶段,慢吸附对土壤吸附 BDE-47 总量变化的贡献占据优势。由此,在天然土壤体系内,慢吸附对 BDE-47 的迁移、转化等归趋行为的影响需得到重视。

(3)在不同有机质含量土样吸附 BDE-47 过程中,线性分配模型和非线性 Freundlich 模型都能提供较好且相近的拟合结果。在所涉及的 BDE-47 较窄的平衡浓度范围内,不同的土样表现出线性或非线性的 BDE-47 吸附行为特征。

参考文献:

- [1] Talsness C E. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: A flame-retardant additive in several consumer products [J]. *Environmental Research*, 2008, 108: 158-167.
- [2] Meng X Z, Zeng Y P, Yu L P, et al. Assessment of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in China via fish consumption and inhalation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 4882-4887.
- [3] Allen J G, McClean M D, Stapleton H M, et al. Personal exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in residential indoor air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 4574-4579.
- [4] Johnson P, Stapleton H M, Sjodin A, et al. Relationships between polybrominated diphenyl ether concentrations in house dust and serum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 5627-5632.
- [5] Chen S J, Ma Y J, Wang J, et al. Brominated flame retardants in children's toys: concentration, composition, and children's exposure and risk assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 4200-4206.
- [6] Wan Y, Hu J Y, Zhang K, et al. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 1078-1083.
- [7] Vonderheide A P, Müller K E, Meija J, et al. Polybrominated diphenyl ethers: causes for concern and knowledge gaps regarding environmental distribution, fate and toxicity [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 400: 425-436.
- [8] Tao S, Liu W X, Li Y, et al. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 8395-8400.
- [9] Wen B, Zhang J J, Zhang S Z, et al. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 3165-3171.
- [10] Chefetz B, Xing B S. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 1680-1688.
- [11] Zota A R, Adamkiewicz G, Morello-Frosch R A. Are PBDEs an environmental equity concern? Exposure disparities by socioeconomic status [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 5691-5692.

- [12] Mueller K C, Mueller-Spitz S R, Henry H F, et al. Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: Abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 :6662-6667.
- [13] 彭剑飞, 饶俊文, 沈咏美, 等. 天然土壤中典型多溴联苯醚解吸过程的研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28 :1404-1409.
PENG J F, RAO J W, SHEN Y M, et al. Preliminary study on desorption procedure of typical PBDEs from natural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 :1404-1409.
- [14] Liu W X, Li W B, Hu J, et al. Sorption kinetic characteristics of polybrominated diphenyl ethers on natural soils[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158 :2815-2820.
- [15] 刘文新, 凌晰, 陈江麟, 等. BDE-28 在天然土壤上的吸附行为研究[J]. 环境科学, 2011, 32 :141-149.
LIU W X, LING X, CHEN J L, et al. Sorption behaviors of typical brominated diphenyl ethers on natural soils—Exemplified by BDE-28 [J]. *Environmental Science*, 2011, 32 :141-149.
- [16] Weber W J, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 :881-888.
- [17] 胡 璟. 碱处理对多环芳烃提取效率的影响 [D]. 北京: 北京大学, 2005.
Hu J. The influences of alkaline pretreatment on extraction efficiency of PAHs[D]. Beijing: Peking University, 2005.
- [18] Pan B, Xing B S, Liu W X, et al. Two-compartment sorption of phenanthrene on eight soils with various organic carbon contents[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2006, 41 :1333-1347.
- [19] Wania F, Dugani C B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22 :1252-1261.
- [20] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111 :303-309.
- [21] Pan B, Xing B S, Tao S, et al. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption[J]. *Chemosphere*, 2007, 68 :1262-1269.
- [22] Zou M Y, Ran Y, Gong J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pear River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 :8262-8267.
- [23] Wang D L, Cai Z W, Jiang G B, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility[J]. *Chemosphere*, 2005, 60 :810-816.
- [24] Weber W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26 :1955-1962.
- [25] Johnson M D, Keinath T M, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 :1688-1695.
- [26] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31 :792-799.
- [27] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 :1855-1861.
- [28] Yang K, Wang X L, Zhu L Z, et al. Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 :5804-5810.
- [29] Xia G S, Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 :84-94.
- [30] Pan B, Xing B S, Liu W X, et al. Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143 :24-33.
- [31] Wang X L, Xing B S. Roles of acetone-conditioning and lipid in sorption of organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 :5731-5737.
- [32] Mackay D, Shiu W, Ma K. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals[M]. Volume 2. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1997: 40-350.
- [33] Pan B, Lin D H, Mashayekhi H, et al. Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17-Ethinyl estradiol on carbon nanomaterials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 :5480-5485.
- [34] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 :1-10.
- [35] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 :2432-2440.
- [36] Carter M C, Kilduff J E, Weber J J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29 :1773-1780.
- [37] Braekvelde E, Tittlemier E A, Tomy G T. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congener[J]. *Chemosphere*, 2003, 51 :563-567.
- [38] 任丽丽, 凌婉婷, 倪贺伟, 等. 模拟根系分泌物对土壤吸附菲的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 30 :128-132.
REN L L, LING W T, NI H W, et al. Effect of artificial root exudates on the sorption of phenanthrene in soils[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30 :128-132.