

周岩梅, 张琼, 汤鸿霄. 2010. 多环芳烃类有机物在腐殖酸上的吸附行为研究 [J]. 环境科学学报, 30(8): 1564-1571

Zhou Y M, Zhang Q, Tang H X. 2010. Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons on humic acid particulates [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(8): 1564-1571

# 多环芳烃类有机物在腐殖酸上的吸附行为研究

周岩梅<sup>1,2\*</sup>, 张琼<sup>1</sup>, 汤鸿霄<sup>2</sup>

1 北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044

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

收稿日期: 2009-12-27 修回日期: 2010-04-09 录用日期: 2010-05-13

**摘要:** 利用 CPMAS <sup>13</sup>C NMR 与元素分析相结合的方法测定了 3 种固体腐殖酸颗粒的化学组成, 利用 <sup>1</sup>H-NMR 测定了 3 种腐殖酸溶解部分的化学性质, 研究了不同接触时间 3 种腐殖酸颗粒吸附 3 种典型多环芳烃类有机物 (PAHs)——萘、菲、芘的环境行为. 实验结果发现, 在吸附的不同阶段, 3 种腐殖酸吸附 PAHs 的规律和模式有很大差别: 开始阶段, 分配作用可能是吸附的主要模式, 吸附参数与腐殖酸溶解部分化学性质有一定的相关性; 随着接触时间的延长, 吸附参数发生跳跃性变化, 意味着吸附模式发生了转变, 此时固体腐殖酸化学组成可能是影响吸附的主要因素.

**关键词:** 腐殖酸; 多环芳烃类有机物; 吸附行为; 化学组成

文章编号: 0253-2468(2010)08-1564-08 中图分类号: X522 文献标识码: A

## Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons onto humic acid particulates

ZHOU Yanmei<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Qiong<sup>1</sup>, TANG Hongxiao<sup>2</sup>

1 School of Civil Engineering and Architecture, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044

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

Received 27 December 2009; received in revised form 9 April 2010; accepted 13 May 2010

**Abstract** The chemical compositions of three solid humic acid (HA) samples were measured using cross polarization magic angle spinning carbon-13 (CPMAS <sup>13</sup>C) NMR along with elemental analysis, and the humic acids dissociating from the three HA samples were characterized by <sup>1</sup>H NMR. The time-dependent sorption behavior of three model polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), naphthalene, phenanthrene and pyrene, from water onto the three HA samples was determined. The experiments show that the properties and modes of PAH sorption onto three HAs vastly differ in various sorption stages. At the beginning of sorption, partition may be the major mode and the sorption coefficients are correlated to the chemical characteristics of the dissolved HAs. Over time, a sharp change of sorption coefficients occurs, indicating a conversion of sorption mode and the uptake parameters probably depend on the chemical composition of the solid HAs.

**Keywords** humic acids; polycyclic aromatic hydrocarbons; sorption behavior; chemical composition

### 1 引言 (Introduction)

多环芳烃类有机物 (PAHs) 是一类疏水、持久存在、有毒、制异变性污染物, 联合国环境规划署 (United Nations Environment Programme, UNEP)、美国国家环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 约定的持久性有毒物质, 以及中国确

定的环境优先污染物名单中, PAHs 均有列入. 多环芳烃在环境水体系, 尤其是河流流域中的迁移和最终归宿, 很大程度上依赖于其在天然颗粒物 (沉积物、土壤、腐殖质等) 上的吸附与释放作用, 因此, 研究 PAHs 在天然吸附剂上的吸附与解吸作用机理是环境科学领域的重要课题之一 (Alexander, 1995; Luthy *et al.*, 1997; Weber *et al.*, 2001; Svedrup

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 20977006)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20977006)

作者简介: 周岩梅 (1972-), 女, 副教授 (博士), E-mail: zym721101@sohu.com; \* 通讯作者 (责任作者)

Biography: ZHOU Yanmei (1972-), female, associate professor (Ph.D.), E-mail: zym721101@sohu.com; \* Corresponding author

*et al.*, 2002).

“双相”吸附模型的建立很好地解释了 20 世纪 90 年代早期发现的非线性、竞争、延迟吸附现象,此模型认为天然吸附剂中可能同时共存着性质迥异的“两相”,即“分配相”(partition phase)和“吸附相”(adsorption phase),有机物在“分配相”上的吸附是线性,没有竞争,快速的,类似于液-液萃取过程,在“吸附相”的吸附是非线性,竞争,缓慢的(Huang *et al.*, 1996; Chiu *et al.*, 2000; Accardi-Dey *et al.*, 2002; Rebhun *et al.*, 1992; Karapanagioti *et al.*, 2000). 近 30 年的研究表明,“吸附相”是影响有机物,尤其是疏水性有机物(HOCs),吸附与解吸作用的关键因素. Comelissen 等将自然界中具有“吸附相”吸附性质的物质概括为炭质天然吸附剂(Carbonaceous Geosorbents, CG),CG 不仅包括各种含碳物质,如:煤炭、木炭、焦炭、烟灰、草木灰等,还包括腐殖质、油母质、煤等(Comelissen *et al.*, 2005). 实验表明,CG 的化学组成和空间结构可能是造成吸附性质及吸附机理不同于“分配相”的主要原因,近年来国内外的研究焦点都集中在探询 CG 化学结构与吸附作用之间的关系. 例如:Chiou 等通过固体核磁共振(CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR)与元素分析的结合,测定了土壤和沉积物中腐殖酸的化学性质,发现腐殖质中的芳香族成分能强化多环芳烃类有机物的吸附(Chiou *et al.*, 1998); Ahmad 等的研究表明非离子型杀虫剂的吸附强烈依赖于腐殖质中芳香族成分的含量,而与链烷烃成分成反比,他们认为腐殖质中芳香族成分的含量是预测天然吸附剂吸附疏水性杀虫剂的“指示剂”(Ahmad *et al.*, 2001); Kile 等研究了四氯化碳在 28 种土壤和沉积物上的吸附,指出吸附容量与颗粒物中腐殖质的无极性芳香族和无极性脂肪族含量密切相关(Kile *et al.*, 1999).

天然流域不仅存在有不溶解的腐殖质颗粒或微粒,还存在有少量溶解性腐殖质类物质,它们不仅能与天然颗粒物表面发生作用,而且还强烈吸附有机物,同样对吸附作用具有重要意义. 关于溶解腐殖质在水溶液中的结构存在着两种不同观点,早期的研究者们认为它们是单个可溶的、带负电的大分子聚合物(Wershaw, 1993; Chefetz *et al.*, 2000; Salloum *et al.*, 2002),最近 Piccolo 等提出溶解腐殖质是由分子量比较小的分子通过疏水力结合在一起的类似于胶体的聚集体(Piccolo *et al.*, 1996,

Conte and Piccolo, 1999),无论腐殖质是以哪一种构象存在,腐殖质的疏水区和亲水区已被实验证实. 腐殖质能通过亲水区与固体颗粒物表面发生强烈作用,被吸附的腐殖质在矿物质表面呈现环状或半环状结构,环的内部被认为是疏水区,与疏水性有机物之间存在强烈作用(Maurice *et al.*, 1999; Balnois *et al.*, 1999; Stathi *et al.*, 2007).

天然河流同时共存着固体不溶性腐殖质和溶解性腐殖质,但目前并未搞清它们在吸附过程中所充当的角色及它们的结构组成与吸附特性之间的关系. 本文采用 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 与元素分析结合的方法和  $^1\text{H}$ -NMR 技术分别对 3 种固体腐殖酸颗粒和溶解腐殖酸的化学组成进行了测定,研究了 3 种腐殖酸吸附多环芳烃类有机物萘、菲、芘的吸附特性及吸附动力学特性,试图揭示固体腐殖酸及溶解腐殖酸化学结构与吸附之间的关系.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 实验仪器及材料

总有机碳分析仪(Apollo 9000 型, Tekman-Dohmann 公司),元素分析仪(Vario EL 型, Elementar 公司),300 MHz 核磁共振光谱仪(Avance DPV 型, Bruker 公司),500 MHz 核磁共振光谱仪(Avance DPX 型, Bruker 公司),高压液相色谱仪(10A, Shimadzu 公司),C-18 反向流动柱(4.6 × 250mm, Agilent 公司).

吸附实验所用萘、菲、芘,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaN}_3$  等化学试剂均为分析纯,用于定量分析的萘、菲、芘标准曲线则用色谱纯测定. 实验所用 3 种腐殖酸,其中 1 种依据国际腐殖质协会(IHSS)推荐的方法提取自妫河沉积物(Schnitzer, 1982),另外两种为市售腐殖酸,产地分别是天津和上海,在本研究中分别命名为 HA1, HA2, HA3.

### 2.2 3 种腐殖酸的 CPMAS $^{13}\text{C}$ NMR 和 $^1\text{H}$ -NMR 测定

3 种腐殖酸的 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱直接用 300 MHz 核磁共振光谱仪进行测定,测定条件为:探针直径 4mm,自旋速率 13 kHz,接触时间 2 ms,循环延迟时间 1 s,扫描宽度 27 kHz ( $\Delta$  368 ppm),谱线展宽 100 Hz.

溶解腐殖酸的  $^1\text{H}$ -NMR 图谱采用的测定方法为:称取 0.02g 腐殖酸样品,与 1 mL 99.9%  $\text{D}_2\text{O}$  混合并在摇床上振荡 60 h 以 1000 g 转速离心 30

min 上清液直接用于  $^1\text{H-NMR}$  测定. 测定条件为: 探针直径 5 mm, 循环延迟时间 1 s, 扫描宽度 8012 Hz (16 ppm), 谱线展宽 3.00 Hz, 扫描次数 1008 次, 测定温度 295 K, “水闸门”技术被用于压制水峰 (在水峰: 4 704~4 706 ppm 处).

### 2.3 吸附实验

称取过量的萘、菲、芘分别加入到  $0.005 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  和  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaN}_3$  的混合溶液中, 超声处理 1h, 再于摇床上振荡 12 h, 用玻璃纤维滤膜 (GF/F 型, Whatman 公司) 抽滤, 滤液作为萘、菲、芘的储备液. 菲和芘储备液制备过程中可加入少量的甲醇 (< 0.1%, 体积比), 以增加溶解度. 用  $0.005 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  和  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaN}_3$  的混合溶液将各储备液稀释至 1% ~ 100% (体积比), 作为吸附实验用溶液.

称取 0.2g 腐殖酸样品加入到锥形瓶内, 再分别加入 10 mL 按上述方法制备好的萘、菲、芘溶液, 立即密封, 室温下于摇床上振荡 (振荡时间分别为 5、

10 min, 1.6, 12, 24, 60, 168, 360 h), 然后离心. 当接触时间 < 1h, 离心速度为  $12000 \text{ r min}^{-1}$ , 离心时间为 3 min; 当接触时间 > 1h, 离心速度为  $10000 \text{ r min}^{-1}$ , 离心时间为 10 min. 上清液直接用高压液相色谱仪进行测定, 流动相为 80% 甲醇 / 20% 水 (体积比), 90% 甲醇 / 10% 水和 95% 甲醇 / 5% 水分别对应于萘、菲、芘, 测定波长分别为 210, 240 和 230 nm, 流速均为  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . 吸附试验和空白试验分别重复 3 次, 以减少实验误差.

## 3 结果 (Results)

### 3.1 实验用吸附质与吸附剂理化性质分析

实验用吸附质萘、菲、芘的物化参数列于表 1, 由表 1 可以看出, 随着 PAHs 中苯环数目的增加, PAHs 在水、正己烷和苯中的溶解度都呈现递减趋势, 但溶解度系数变化不大; 随着苯环数目的增加, 空气-水分配常数呈降低趋势, 辛醇-水分配系数呈增大趋势.

表 1 多环芳烃类物质萘、菲、芘的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of naphthalene, phenanthrene and pyrene

多环芳烃	分子式	摩尔质量 / ( $\text{g mol}^{-1}$ )	熔点 / °C	水中溶解度 / ( $\text{mol L}^{-1}$ )	正己烷中 溶解度 / ( $\text{mol L}^{-1}$ )	苯中溶解度 / ( $\text{mol L}^{-1}$ )	溶解度系数 / ( $\text{cm}^3 \text{ mL}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup>	空气-水 分配常数 - $K_{\text{ow}}$	辛醇-水 分配系数 $K_{\text{ow}}$	熔解热 / ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
萘	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	128.17	80	$2.46 \times 10^{-4}$	1.304	3.26	9.9	1.74 (1.72) <sup>a</sup>	3.33	4.61
菲	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.23	101	$7.24 \times 10^{-6}$	0.463	2.27	9.8	2.85 (2.93) <sup>a</sup>	4.57	4.45
芘	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202.30	156	$6.62 \times 10^{-7}$	0.097	0.697	10.6	3.32 (3.36) <sup>a</sup>	5.13	4.20

注: a 计算值 (实验值)

虽然腐殖酸的组成非常复杂, CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 只是一种半定量分析方法, 但与元素分析技术结合, 还是能提供很多化学结构方面的信息. 3 种腐殖酸的元素分析结果列于表 2. 依据文献, 将 3 种腐殖酸的 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱按照峰的化学位移分成 6 部分: 0~40 ppm 为无极性脂肪族碳, 40~100 ppm 为极性脂肪族碳, 100~140 ppm 为芳香族碳, 140~165 ppm 为酚碳, 165~185 ppm 为羧酸碳, 185~220 ppm 为醛、酮碳; 各部分峰面积之和占全部峰面

积的百分比代表不同性质碳的相对含量 (Chiu *et al.*, 1998; Ahmad *et al.*, 2001). 3 种腐殖酸的 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱见图 1, 分析结果列于表 3.

从表 2 可以看出, HA1 的 N 含量最高 (2.97%), O/C 也最大 (0.79), H/C (1.98) 大约等于 2, 表明 HA1 具有很高的脂肪性. HA2 中 C 和 O 含量最高 (分别为 62.53% 和 32.34%), N 含量最低 (未检出), H/C (0.92) 接近 1. HA3 的 H/C 很低 (0.86), 说明它的芳香性很高.

表 2 3 种腐殖酸的 C、H、N、O 元素百分含量及 C/N、O/C、H/C 原子比

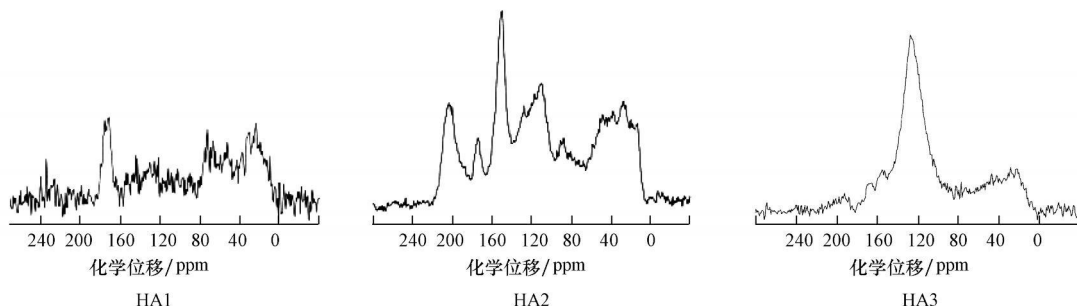
Table 2 DOC, carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen contents and C/N, O/C and H/C ratios of three studied humic samples

腐殖酸	C	H	N	O	C/N	O/C	H/C
HA1	24.01%	3.96%	2.97%	25.20%	9.43	0.79	1.98
HA2	62.53%	4.80%	0	32.34%	-	0.39	0.92
HA3	52.99%	3.80%	1.30%	30.36%	47.56	0.43	0.86

表 3 3种腐殖酸的 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 分析综合结果Table 3 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR integration results of three humic acids

腐殖酸	无极性脂肪族碳 (0~40 ppm)	极性脂肪族碳 (40~100 ppm)	无极性芳香族碳 (100~140 ppm)	极性芳香族碳 (140~165 ppm)	羧酸碳 (165~185 ppm)	醛、酮碳 (185~220 ppm)	疏水系数 $a$	芳香碳含量 $b$	脂肪碳含量 $c$
HA1	24.6%	30.1%	13.6%	7.7%	15.0%	2.5%	0.72	21.8%	55.9%
HA2	17.8%	23.1%	23.9%	17.0%	5.3%	12.4%	0.92	41.1%	41.1%
HA3	11.8%	17.6%	51.0%	13.0%	3.1%	3.3%	1.86	64.2%	29.5%

注:  $a = (S_{0-40\text{ppm}} + S_{100-140\text{ppm}}) / (S_{40-100\text{ppm}} + S_{140-185\text{ppm}})$ ;  $b = S_{100-165\text{ppm}} / S_{0-240\text{ppm}} \times 100\%$ ;  $c = S_{0-100\text{ppm}} / S_{0-240\text{ppm}} \times 100\%$ ;  $S$  为峰面积.

图 1 3种腐殖酸的 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱Fig. 1 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of three humic acids

从图 1 和表 3 可以看出, 3 种腐殖酸的化学组成有很大的差异. HA1 主要有以下峰: 脂肪碳 (0~34 ppm), 碳水化合物 (72 ppm), 羧酸和 酰胺碳 (171 ppm); 元素分析表明 HA1 中 N 含量较高, O/C 比较大, 因此 171 ppm 处的峰归结为蛋白质物质; HA1 疏水系数 (0.72) 是 3 种腐殖酸中最低的, 芳香族碳含量 (21.8%) 也最低, 说明 HA1 中芳香基团很少, 极性脂肪族物质含量较高. HA2 有以下主要峰: 长链脂肪碳 (28 ppm), 无极性芳香族碳 (110 ppm), 氧取代芳香族碳 (150 ppm), 羧酸或酰胺碳 (175 ppm) 和醛酮碳 (204 ppm); 依据元素分析, HA2 没有检测到氮元素, 氧含量较高, 因此 175 ppm 处的峰应归为羧酸碳; HA2 的疏水系数 (0.92) 接近 1, 芳香族碳 (41.1%) 与脂肪族碳 (41.1%) 含量相等, 说明 HA2 中极性基团含量与非极性基团相当, 芳香基团含量

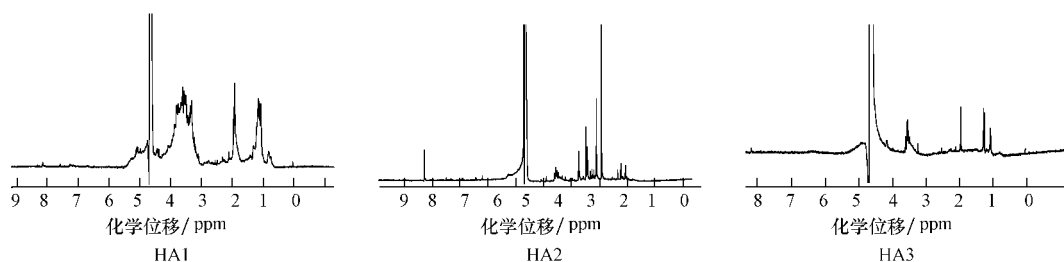
与脂肪基团相当. HA3 样品有一很高的碳取代芳香峰 (129 ppm), 29 ppm 处的峰可归结为长链脂肪结构; HA3 疏水系数较高 (1.86) 和芳香族碳含量较大 (64.2%), 元素分析 H/C 比仅为 0.86 说明无极性的芳香族物质可能是 HA3 的主要组成.

腐殖酸溶解部分  $^1\text{H}$ -NMR 谱的分析方法与 CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR 谱类似, 按照峰的化学位移分成 5 种不同性质的氢: 0~30 ppm 为无极性脂肪族氢, 30~40 ppm 为极性脂肪族氢, 40~65 ppm 为酚氢, 65~85 ppm 为苯氢, 85~100 ppm 为羧酸氢及醛氢; 每种性质氢的相对含量等于每部分峰面积之和占总峰面积的份数. 3 种腐殖酸溶解有机碳含量 (DOC),  $^1\text{H}$ -NMR 图谱分析结果列于表 4  $^1\text{H}$ -NMR 图谱见图 2

表 4 3种腐殖酸溶解部分的  $^1\text{H}$  NMR 分析综合结果Table 4  $^1\text{H}$  NMR integration results of dissolved fraction contained in three humic acids

腐殖酸	DOC	无极性脂肪族氢 (0~30 ppm)	极性脂肪族氢 (30~40 ppm)	极性芳香族氢 (40~65 ppm)	无极性芳香族氢 (65~85 ppm)	羧酸及醛氢 (85~100 ppm)	疏水系数 $a'$	芳香氢含量 $b'$	脂肪氢含量 $c'$
HA1	2.78%	24.6%	34.9%	40.5%	-	-	0.33	40.5%	59.5%
HA2	0.87%	15.4%	2.10%	82.0%	0.50%	-	0.19	82.5%	17.5%
HA3	0.49%	2.70%	2.80%	94.5%	-	-	0.03	94.5%	5.5%

注:  $a' = (S_{0-30\text{ppm}} + S_{65-85\text{ppm}}) / (S_{30-65\text{ppm}} + S_{85-100\text{ppm}})$ ;  $b' = S_{40-85\text{ppm}} / S_{0-100\text{ppm}} \times 100\%$ ;  $c' = S_{0-40\text{ppm}} / S_{0-100\text{ppm}} \times 100\%$ ;  $S$  为峰面积.

图 2 3种腐殖酸溶解部分的<sup>1</sup>H NMR图谱Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of dissolved fraction contained in three humic samples

虽然 3 种腐殖酸直接溶解于水溶液中的溶解部分,不能完全代表环境体系中溶解态的腐殖酸,本文的目的在于探索腐殖酸溶解部分和不溶部分对吸附作用的贡献.可以看出,同一种腐殖酸,其固体和溶解部分的化学组成有很大差别. HA1 的 DOC 含量 (2.78%) 远远大于其它两种腐殖酸样品. 其溶解部分疏水系数也最大 (0.33), 但其固体部分疏水系数是 3 种腐殖酸固体中最小 (0.72) 的. HA2 溶解部分芳香族含量 (82.5%) 远大于脂肪族含量 (17.5%), 但在固体部分芳香族含量 (41.1%) 与脂肪族含量 (41.1%) 相等, 溶解部分的疏水系数 (0.19) 远远小于 1, 但固体部分的疏水系数 (0.92) 却接近 1. 虽然 HA3 无极性芳香族物质是其固体部分的主要成分 (51.0%), 但溶解部分腐殖酸极性芳香基团含量很高 (94.5%), 无极性芳香基团含量极少 (未检出), 脂肪族成分含量也很低.

### 3.2 吸附曲线的数学描述

疏水性有机物在天然吸附剂上的吸附通常用 Freundlich 吸附等温式描述:

$$\Gamma = K_f C_{\text{HOC}}^n \quad (1)$$

表 5 3种腐殖酸样品对多环芳烃有机物萘、菲、芘的吸附参数 (接触时间分别为 1、60、360h)

Table 5 Modified Freundlich parameters for sorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene to three humic acids (contact time is 1, 60 and 360 h respectively)

腐殖酸	接触时间 / h	HA1			HA2			HA3		
		$K'_f$	$n$	$R^2$	$K'_f$	$n$	$R^2$	$K'_f$	$n$	$R^2$
萘	1	20452	0.939	0.9797	9129	0.845	0.9494	4913	0.812	0.9854
菲	1	25688	0.920	0.9660	10503	0.813	0.9591	5466	0.769	0.9663
芘	1	27545	0.906	0.9655	10902	0.770	0.9647	5653	0.696	0.8963
萘	60	29442	0.883	0.9679	16967	0.660	0.9848	14205	0.613	0.9732
菲	60	31862	0.802	0.9686	21861	0.614	0.9691	19048	0.550	0.9782
芘	60	37689	0.776	0.9784	29517	0.608	0.9532	30485	0.507	0.9507
萘	360	30523	0.864	0.9133	31186	0.632	0.9036	31847	0.591	0.9043
菲	360	33256	0.789	0.9251	33249	0.609	0.8949	34839	0.547	0.8976
芘	360	38982	0.762	0.8924	41034	0.586	0.9057	49736	0.491	0.9078

式中,  $\Gamma$  为吸附剂的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_f$  为 Freundlich 吸附系数 ( $\text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)}$ );  $C_{\text{HOC}}$  为吸附质在吸附平衡时的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $n$  为 Freundlich 吸附指数, 表征吸附等温线偏离线性的程度. 当  $n$  值不同时, Freundlich 系数  $K_f$  具有不同的量纲, 不能进行直接对比. 因此, 本文采用了改进 Freundlich 吸附等温式 (Camargo *et al.*, 2000):

$$\Gamma = K'_f C_r^n \quad (2)$$

式中,  $C_r$  为相对浓度 ( $C_r = C_{\text{HOC}}/S_w$ ,  $S_w$  为吸附质的水溶解度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 无量纲量,  $K'_f$  为改进 Freundlich 吸附系数. 即使  $n$  值不同时,  $K'_f$  量纲仍然一致, 可以进行直接对比. 本文中 3 种腐殖酸, 在不同吸附时间 (5, 10min, 1, 6, 12, 24, 60, 168, 360h), 对多环芳烃类有机物萘、菲、芘的 Freundlich 吸附参数由改进 Freundlich 吸附等温式的对数式求得. 为避免累赘, 表 5 仅列出接触时间分别为 1、60、360 h 时, 3 种腐殖酸对 3 种 PAHs 的吸附参数, 图 3 仅给出接触时间为 1、60、360 h 时, 3 种腐殖酸对菲的吸附等温线.

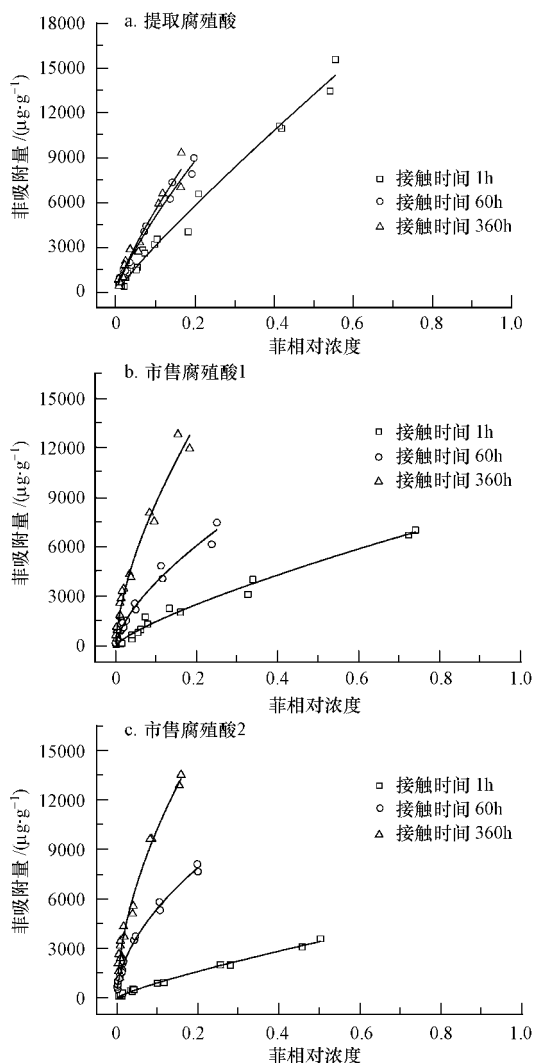


图3 3种腐殖酸样品对多环芳烃有机物菲的吸附曲线

Fig. 3 Sorption isotherms of phenanthrene to three humic acids

从图3和表5可以看出,3种腐殖酸对多环芳烃类有机物萘、菲、芘的吸附具有一定规律:在本研究的吸附时间内,3种腐殖酸对萘、菲、芘的吸附都能与改进 Freundlich 吸附等温式很好拟合 ( $R^2 > 0.89$ ),吸附指数  $n$  全部小于 1,说明无论接触时间长短,腐殖酸对多环芳烃的吸附都是非线性的;对于同一种腐殖酸,相同接触时间,吸附系数 ( $K'_f$ ) 随着多环芳烃苯环数目的增加而增加,  $n$  值则降低,说明吸附参数与吸附质的性质相关;同一腐殖酸对同一吸附质的吸附,随接触时间的增加,改进 Freundlich 吸附系数增加,吸附指数则减小。3种腐殖酸相比较,吸附时间比较短时 (1h 和 60h), HA1 的  $K'_f$  值较 HA2 和 HA3 大,  $n$  值也较大,但当接触时间较长时 (360h), HA1 的  $K'_f$  值较 HA2 和 HA3 小。

依据“相似相容”原理,吸附剂疏水系数越大,

芳香族物质含量越高,对 PAH 的兼容性越强,吸附容量越大。从图1和表3可知,HA2和HA3颗粒中都含有长链脂肪碳和无极性芳香碳,而HA1中含有大量碳水化合物和蛋白质物质,另外虽然HA1无极性脂肪碳含量略大于HA2和HA3,但HA2和HA3中无极性芳香族碳含量远大于HA1,疏水系数也都大于HA1,同时HA1中还含有大量羧基碳。但是接触时间较短时,HA1对3种PAHs的吸附系数 ( $K'_f$ ) 均大于HA2和HA3,尤其是接触时间1h,HA1的  $K'_f$  值远大于HA2和HA3。从图2和表4可知,HA1 DOC 含量远大于HA2和HA3,溶解部分疏水性系数也是最大。这些现象说明,仅仅用固体腐殖酸的结构性质并不能完全解释整个吸附过程,尤其是在吸附时间较短的情况下,腐殖酸溶解部分的含量和化学组成可能与吸附有一定的相关性。

依据 Chiu 等的“分配”原理,疏水性有机物的吸附主要以其分配进入天然吸附剂所含有机质为主,分配系数 ( $K_p$ ) 与吸附质的辛醇水分配系数 ( $K_{ow}$ ) 密切相关 (Chiu *et al.*, 1979):

$$K_p = aK_{ow}^b \quad (3)$$

式中,  $a$  和  $b$  为实验所得常数,取对数后为线性方程。

以3种PAHs辛醇-水分配系数的对数 ( $\log K_{ow}$ ) 为横坐标,3种腐殖酸接触时间分别为1、60、360h时的吸附容量的对数 ( $\log K'_f$ ) 为纵坐标作图,得到图4可以看出,吸附时间为1h时,3种腐殖酸  $\log K'_f$  值与3种吸附质  $\log K_{ow}$  值之间都有很好的线性关系,60h时这种线性关系发生了偏离,而360h时,3种腐殖酸  $\log K'_f$  与  $\log K_{ow}$  之间已不存在线性关系。说明在不同的吸附阶段,吸附模式可能不同;开始阶段,吸附可能以分配作用为主,但在本研究中3种腐殖酸吸附3种PAHs的  $n$  值均不等于1 (表5和图4)。分析造成吸附偏离线性的原因可能是:腐殖酸表面存在的亲水基团与PAHs的排斥作用,致使分配偏离线性。

从图4还可看出,反应时间为1h时,HA1  $\log K'_f$  值随  $\log K_{ow}$  增大的程度 (斜率为0.073) 最大,而HA3的增大程度最小 (斜率为0.034)。吸附60h,虽然HA2和HA3吸附容量仍小于HA1,但它们的  $\log K'_f$  值随  $\log K_{ow}$  增大的程度都已大于HA1。吸附360h,HA3吸附容量超过了HA2和HA1,  $\log K'_f$  值随  $\log K_{ow}$  的增加幅度也成为最大的,HA1成为最小的。这些现象说明,在吸附开始阶段,分配可能是

主要的吸附模式, 溶解腐殖酸的含量和组成与吸附作用密切相关, 随着吸附时间的延长, 吸附模式发生了变化, 吸附系数 $K'$ 渐渐与固体腐殖酸的化学结构相关.

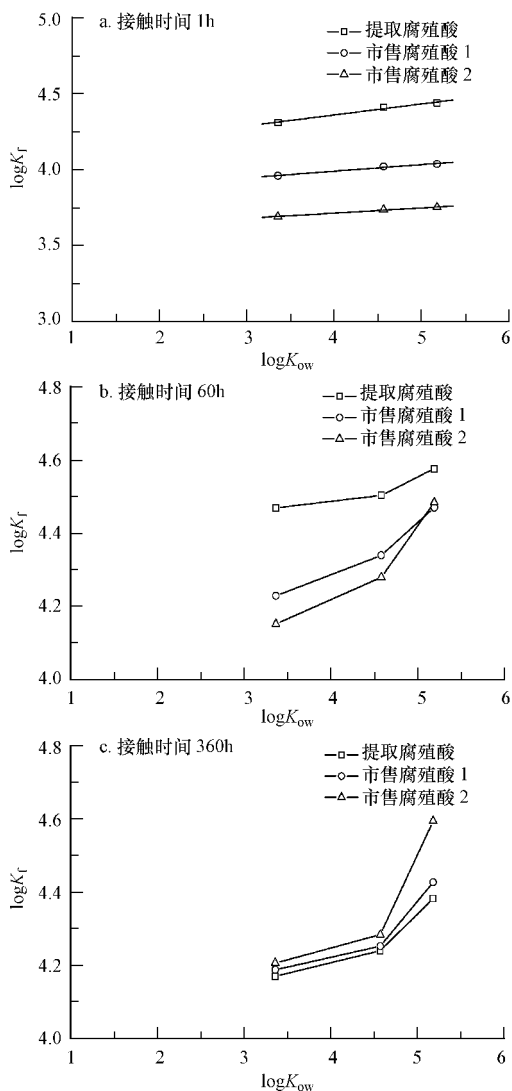


图 4 反应时间为 1、60、360 h 的  $\log K'f$  与  $\log K_{ow}$  的关系

Fig 4 Relation between  $\log K'f$  and  $\log K_{ow}$  for 1、60、360 h of reaction

### 3.3 腐殖酸对萘、菲、芘的吸附动力学特性

以接触时间的对数为横坐标, 3种腐殖酸对萘、菲、芘的吸附系数 $K'$ 和吸附指数 $n$ 为纵坐标作图, 得到图 5. 可以看出, 3种腐殖酸的 $K'$ 和 $n$ 值随接触时间的变化有很大的不同, 尤其是 HA1 与 HA2 和 HA3 相差很大.

吸附的开始阶段, HA1 对萘、菲、芘的 $K'$ 值远远大于 HA2 和 HA3,  $K'$ 值随时间增长的速度也比 HA2 和 HA3 快, 进一步证明了吸附开始阶段溶解腐

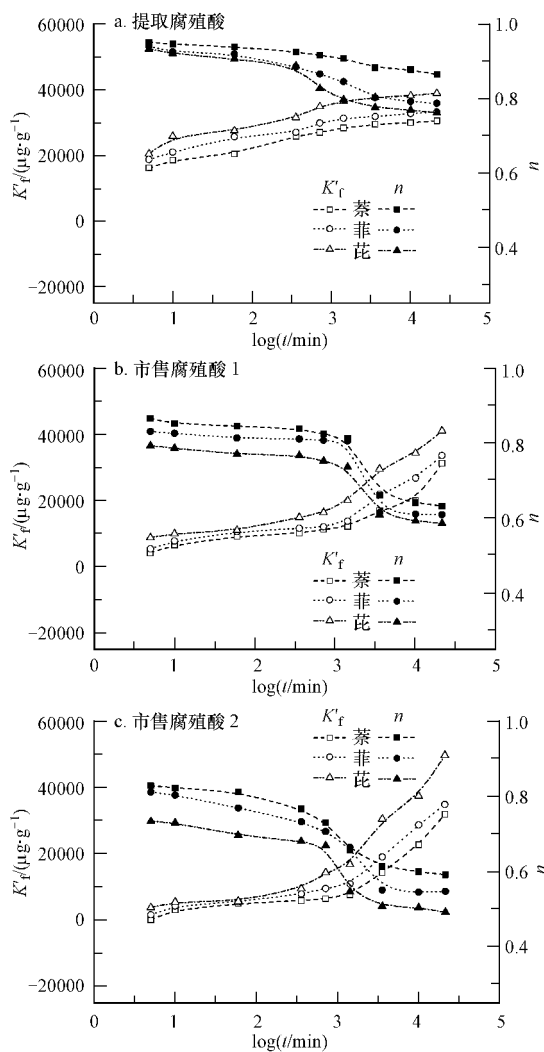


图 5 3种腐殖酸对萘、菲、芘的吸附参数 ( $K'f$  和  $n$ ) 随接触时间的变化趋势

Fig 5 Changes in sorption capacities  $K'f$  of naphthalene phenanthrene and pyrene by three humic samples as a function of time

殖酸对吸附作用的影响. 随后 HA2 和 HA3 的 $K'f$ 和 $n$ 值都出现了突跃性变化, 说明 HA2 和 HA3 内存在着两种性质不同的吸附区域, 随接触时间的延长 (比如 6 h~7 d), 吸附质由一种吸附区域进入了另一种吸附区域, 吸附参数随之发生了显著变化. 但 HA1  $K'$  值随时间的变化趋于缓慢,  $n$  值变化也较缓慢. 接触 360 h HA2 和 HA3 的 $K'$  值超过了 HA1, 尤其是 HA3  $K'$  和  $n$  值变化最快, 吸附容量成为 3 个中最大的, 说明长时间接触, 吸附与固体腐殖酸的疏水系数和芳香族物质含量有一定联系.

## 4 结论 (Conclusions)

1) 对 3 种腐殖酸样品理化性质的表征发现, 3

种不同来源、不同产地腐殖酸固体部分和溶解部分的化学性质有很大区别,3种腐殖酸结构组成的巨大差异可能是造成它们对多环芳烃类有机物吸附性质不同的主要原因。2)3种腐殖酸吸附多环芳烃类有机物萘、菲、芘的实验证实了吸附的“两阶段”现象,短时吸附与长时吸附 $K'$ 和 $n$ 值的巨大差异说明,腐殖酸中存在着两种性质截然不同的吸附区域,吸附的不同阶段,吸附质到达的吸附区域不同,吸附模式和吸附机理也完全不同,在研究有机物吸附机理时应当考虑吸附的全过程。3)腐殖酸对萘、菲、芘的吸附实验还发现,在吸附的开始阶段,分配作用有可能是吸附的主要模式,溶解于水相中的腐殖酸的结构特征与吸附存在一定的关系;接触较长时间,固体腐殖酸的化学组成性质可能是影响吸附作用的主要原因,尤其是疏水系数和无极性芳香族物质含量。

责任作者简介:周岩梅(1972—),女,博士,副教授,主要从事污染物运移环境行为研究,沉积物环境治理与修复技术。

#### 参考文献 (References):

- Alexander M. 1995 How toxic are toxic chemicals in soil [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 29(11): 2713—2717
- Accardi Dey A, Gschwend P M. 2002 Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 36(1): 21—29
- Ahmad R, Kookana R S, Aklonis A M, *et al* 2001. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides 1 Relationships with carbon chemistry as determined by  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 35(5): 878—884
- Bahois E, Wilkinson K J, Lead J R, *et al* 1999. Atomic force microscopy of humic substances effects of pH and ionic strength [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 33(12): 3911—3917
- Camo A M, Hundal L S, Thompson M L. 2000. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials application of unit equivalent Freundlich coefficients [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 34(13): 4363—4369
- Chefetz B, Deshmukh A P, Hatcher P G. 2000. Pyrene sorption by natural organic matter [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 34(14): 2925—2930
- Chiu C T, Kile D E, Rutheford D W, *et al* 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions potential sources of the sorption nonlinearity [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 34(7): 1254—1258
- Chiu C T, McGroddy S E, Kile D E. 1998. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 32(2): 264—269
- Chiu C T, Peters L J, Freed V H. 1979. A physical concept of soil water equilibria for nonionic organic compounds [ J ]. *Science*, 206(4420): 831—832
- Conte P, Piccolo A. 1999. Conformational arrangement of dissolved humic substances influence of solution composition on association of humic molecules [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 33(10): 1682—1690
- Conte P, Piccolo A. 1999. High pressure size exclusion chromatography (HPSEC) of humic substances molecular sizes analytical parameters and column performance [ J ]. *Chemosphere*, 38(8): 517—528
- Comelissen G, Gustafsson O, Bucheli T D, *et al* 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal and kerogen in sediments and soils mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 39(23): 6881—6897
- Comelissen G, Gustafsson O. 2005. The importance of unburned coal carbon, black carbon and an ophioid organic carbon to phenanthrene sorption in sediments [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 39(4): 764—770
- Comelissen G, Haftka J, Parsons J, *et al* 2005. Sorption to black carbon of organic compounds with varying polarity and planarity [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 39(13): 3688—3699
- Huang W L, Schultman M A, Weber Jr W J. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 30(1): 1—11
- Karapanagioti H K, Kleinbard S, Sabatini D A, *et al* 2000. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption equilibrium and kinetic studies with aquifer material [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 34(2): 406—414
- Kile D E, Wershaw R L, Chiu C T. 1999. Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 33(12): 2053—2056
- Luthy R G, Aiken G R, Bruseau M L, *et al* 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbent [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 31(12): 3341—3347
- Maurice P A, Nanjesnk-Dejanovic K. 1999. Aggregate structures of sorbed humic substances observed in aqueous solution [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 33(9): 1538—1541
- Piccolo A, Nardi S, Concheri G. 1996. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography [ J ]. *Chemosphere*, 33(8): 595—602
- Rebhun M, Klabo R, Grossan L, *et al* 1992. Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes [ J ]. *Water Research*, 26(1): 79—84
- Salbu M J, Chefetz B, Hatcher P G. 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 36(9): 1953—1958
- Schnitzer M. 1982. Organic Matter Extraction // Page A L. In *Methods of Soil Analysis Part 2* 2nd ed [ M ]. Madison, WI: American Society of Agronomy, 581
- Stathi P, Lonloudi M, Deligiannakis Y. 2007. Effects of dissolved carbonates and carboxylates on the sorption of thiram disulfide pesticides on humic acids and model surfaces [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 41(11): 2782—2791
- Svendrup L E, Nielsen T, Krogh P H. 2002. Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 36(10): 2429—2435
- Weber Jr W J, Leboeuf E J, Young T M, *et al* 2001. Contaminant interactions with geosorbent organic matter insights drawn from polymer sciences [ J ]. *Water Research*, 35(4): 853—868
- Wershaw R L. 1993. Model for humus in soils and sediments [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 27(5): 814—816