

## 3种多环芳烃在木炭上的吸附/解吸行为

周尊隆, 吴文玲, 李 阳, 孙红文

(南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

**摘要:**通过控制氧化时间自制了3种结构不同的木炭(charcoal),对其性质进行了表征,并研究了3种典型多环芳烃菲、蒽、芘在木炭上的吸附/解吸行为。结果表明,通过控制加热处理时间,可以制得结构和性质不同的木炭。多环芳烃在木炭上的吸附/解吸均呈现明显的非线性,可用 Freundlich 模型描述。吸附系数( $K_{oc}$ )在  $10^{5.7}$ ~ $10^{6.6}$  之间,而吸附的线性因子( $n$ )在 0.4~0.7 之间。分配作用和表面吸附共同控制着多环芳烃在木炭样品中的吸附,因此, $K_{oc}$  及  $n$  与木炭的结构、多环芳烃的疏水性及分子大小有关。多环芳烃在木炭上的解吸出现不同程度的滞后现象,解吸滞后程度与多环芳烃分子大小有关,表现为芘的解吸滞后程度大于其余两种三环芳烃;芳香碳及极性都会影响解吸滞后程度,而吸附剂的比表面积和致密脂肪碳是关键的结构因素。

**关键词:**木炭;多环芳烃;吸附;非线性;解吸滞后

中图分类号:X592 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)02-0813-07

### Sorption and Desorption Behaviors of Three PAHs by Charcoals

ZHOU Zun-long, WU Wen-ling, LI Yang, SUN Hong-wen

(Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Three structurally different charcoals were developed by controlling oxidation time, whose structures were characterized. Sorption and desorption of three representative polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT) and pyrene (PYR), on these charcoals were studied. The results showed that the three charcoals were quite different in chemical composition and structure through changing the oxidation time, though they were generated from the same material. All the sorption and desorption isotherms of PAHs on the charcoals were nonlinear, which can be well fitted by Freundlich model, and the nonlinearity had a positive correlation with O/C ratio of the charcoals.  $K_{oc}$  and  $n$  values ranged  $10^{5.7}$ ~ $10^{6.6}$  and 0.4~0.7, respectively, mainly dependent on charcoal structure, the hydrophobicity and molecular volume of PAHs. Adsorption was the main mechanism for the sorption of PAHs on these charcoals, whereas partition can not be neglected on charcoal samples with short oxidation time. Desorption hysteresis of the PAHs on charcoals was evident. The larger the PAHs molecule, the more hysteretic their desorption, and hence, desorption hysteresis of pyrene was more evident than the other two PAHs. Besides, desorption hysteresis also related to the aromaticity and polarity of charcoals, and among which the existence of rigid aliphatic carbon and surface area were the two key factors.

**Keywords:** charcoal; PAHs; sorption; nonlinearity; desorption hysteresis

近年,人们研究发现,黑炭类物质(包括化石燃料燃烧后散发的烟灰,生物质燃烧后形成的木炭等)是城市及其近郊土壤和沉积物中有机质的重要组成部分。黑炭类物质可以占到土壤有机质的10%~70%左

右,但是其吸附能力却是一般有机质的10~1000倍不等。因此,黑炭类物质有可能控制多环芳烃等憎水性有机物在土壤和沉积物中的迁移过程<sup>[1-3]</sup>,从而影响污染物在多介质环境中的归趋和生态风险。另外,黑炭类物质是一类结构特殊的有机质,其对有机污染物的作用机理有别于一般土壤颗粒上的有机质。因此,近年对于黑炭类物质与有机污染物相互作用的研究成为环境科学领域的一个前沿问题。

由于黑炭类物质来源、类型上的差异,使它们形

收稿日期:2007-08-07

基金项目:国家自然科学基金重点项目(20737002)

作者简介:周尊隆(1982—),男,博士研究生,主要从事土壤环境化学研究。E-mail:zhouzunlong@mail.nankai.edu.cn

通讯作者:孙红文 E-mail:sunhongwen@nankai.edu.cn

成了不同的内部结构和表面性质。这些可能造成它们对憎水性有机物吸附/解吸行为的很大变化。木炭(charcoal)是生物质不完全燃烧形成的一类重要黑炭物质。然而,即使是同种来源的木炭类物质,也可能由于其结构和性质的差异,导致吸附/解吸行为的变化<sup>[4]</sup>。关于不同结构木炭对有机污染物吸附/解吸行为的研究已有一些报道。这些研究认为,木炭的比表面积、孔隙结构、原子比(极性)以及芳香度是影响木炭吸附能力的主要结构参数。但是,这些研究着重于黑炭的结构参数对污染物吸附行为的改变,很少涉及其解吸行为变化与污染物性质以及黑炭结构特点之间的相互影响,而黑炭的解吸行为直接影响了污染物在自然界的生态风险,因此这方面的研究有待加强。

本文通过控制加热时间获得了3种具有不同结构的木炭,利用核磁共振等先进仪器分析技术对其结构进行了表征,研究了菲、蒽和芘3种典型多环芳烃在其中的吸附/解吸行为,探讨了黑炭结构对有机污染物吸附/解吸特性的影响规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品前处理及其性质表征

本文使用的木炭的前体为松木(*Pinus massoniana* Lamb.)锯屑。

将松木锯屑清洗,风干后填满于3个100 mL坩埚中,密闭后,放入已预热的马弗炉中。在400 °C缺氧条件下分别加热0.5、4和8 h,标记为1#、2#、3#样品。冷却后置于研钵中混匀研磨,过125 μm筛子,置于广口瓶中并储存在干燥器中<sup>[5]</sup>。

采用元素分析仪(Elementar vario EL, German)测定3种木炭样品的C、H、N含量;在750 °C下煅烧4 h,通过重量损失测定样品灰分,O的含量由总质量减去灰分的含量得到。

使用BET比表面积仪(AutoSorb-1-MP, Quantachrome, USA)测定样品的比表面积。

利用CP/MAS-<sup>13</sup>C NMR (Varian Infinity-plus-

400MHz NMR spectrometer, USA)测定样品的核磁共振光谱。<sup>13</sup>C NMR观测频率为100 MHz,魔角旋转频率为4 KHz,循环延迟2.2 s,化学位移参考为六甲基苯HMB。

### 1.2 化学品

本文以菲(PHE)、蒽(ANT)、芘(PYR)(>98%, Acros, New Jersey, USA)作为典型多环芳烃进行研究。其主要性质列于表1。

将3种多环芳烃溶于甲醇中制成储备液,其水相浓度通过高效液相色谱进行分析。试验中所用的乙腈与甲醇为色谱纯,水为Milli-Q超纯水,其他试剂为分析纯。

### 1.3 吸附/解吸实验

在40 mL带聚四氟乙烯密封垫的样品瓶(Angilent, USA)中加入5 mg的自制木炭样品和40 mL的实验溶液,实验溶液含有0.01 mol·L<sup>-1</sup>的CaCl<sub>2</sub>(模拟天然水体中的离子强度),100 mg·L<sup>-1</sup>的NaN<sub>3</sub>(抑制微生物活动)。然后加入已知量的不同浓度的菲、蒽、芘储备液,使目标化合物的浓度达到实验设计浓度(菲:0.5~4 mg·L<sup>-1</sup>;蒽:0.225~1.7 mg·L<sup>-1</sup>;芘:0.06~1.2 mg·L<sup>-1</sup>),而溶液中的甲醇浓度控制在0.1%以内。塞紧盖子,用聚四氟乙烯带子密封,摇匀后水平置于恒温摇床上,避光振荡。振荡条件为:20 °C、250 r·min<sup>-1</sup>。振荡14~20 d后,将样品瓶取出(动力学实验发现,菲和蒽在14 d内,芘在20 d内可以达到表观吸附平衡),在4 000 r·min<sup>-1</sup>下离心,使固液分离,取上清液待测。

吸附结束后进行解吸实验,取出待分析的上清液,然后用注射器尽量将样品瓶中的残留溶液吸出,计量取出溶液的体积。并迅速重新加入实验溶液,摇匀后置于与吸附实验相同条件的恒温摇床振荡,进行解吸实验。解吸实验进行15~20 d。实验结束后,将样品瓶取出,离心使固液分离,取上清液分析,并计量可取出液体积。吸附和解吸实验均重复3次。

### 1.4 分析方法

溶液中的多环芳烃浓度使用高效液相色谱仪

表1 所选3种多环芳烃的基本物理化学性质

Table 1 Basic properties of the three PAHs

多环芳烃	摩尔质量 /g·cm <sup>-3</sup>	环数	最小可框维度			分子平面投影面积/A <sup>2</sup>	溶解度/mg·L <sup>-1</sup>	lg K <sub>ow</sub>
			长度/A	宽度/A	厚度/A			
PHE	178.2	3	11.5	7.7	3.1	88.55	1.18	4.46
ANT	178.2	3	11.7	7.2	3.1	84.24	0.067	4.86
PYR	202.3	4	11.4	9.5	3.1	108.3	0.135	5.20

注:多环芳烃物化性质数据主要根据文献[6、7]。

(HPLC) (Shimadzu LC10A 型, 带荧光检测器 RF10AXL, 日本) 分析。色谱柱为 Symmetry, 3.5 μm, 4.6 mm×150 mm C18 柱 (Waters, USA)。流动相为 8:2 (V/V) 的乙腈/水溶液, 流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>。荧光检测器条件分别为菲, 激发波长 250 nm, 发射波长 364 nm; 蒽, 激发波长 250 nm, 发射波长 400 nm; 芘, 激发波长 333 nm, 发射波长 390 nm。3 种多环芳烃均使用外标法定量。固相上的 3 种多环芳烃浓度通过质量平衡计算得到。

在多环芳烃吸附阶段:

$$Q_e^{ad} = \frac{V_{aq}^i (C_0 - C_e)}{m_s} \quad (1)$$

式中:  $Q_e^{ad}$  是吸附达平衡时固相上多环芳烃的浓度, g·kg<sup>-1</sup>;  $V_{aq}^i$  吸附实验时的溶液体积, L;  $C_0$  是初始阶段多环芳烃在溶液中的浓度, μg·L<sup>-1</sup>;  $C_e$  是吸附平衡时水相中多环芳烃的浓度, μg·L<sup>-1</sup>;  $m_s$  是加入样品瓶中木炭的质量, g。

在多环芳烃解吸阶段:

$$Q_e^{des} = \frac{V_{aq}^i C_0 + V_{aq}^{re} C_e^{ad} - V_{aq}^i C_e^{ad} - V_{aq}^{re} C_e^{des} - V_{aq}^{de} C_e^{des}}{m_s} \quad (2)$$

式中:  $Q_e^{des}$  为解吸达平衡时固相上多环芳烃的浓度, g·kg<sup>-1</sup>;  $V_{aq}^i, C_0, m_s$  同式(1);  $V_{aq}^{re}$  为吸附试验结束后的残留体积, L;  $V_{aq}^{de}$  为解吸附试验新加入的溶液体积, L;  $C_e^{ad}$  为吸附平衡时溶液中多环芳烃的浓度, μg·L<sup>-1</sup>;  $C_e^{des}$  为解吸附平衡时溶液中多环芳烃的浓度, μg·L<sup>-1</sup>。

## 2 结果和讨论

### 2.1 3 种木炭样品性质的表征

对得到的 3 种木炭样品进行性质表征, 发现 3 种样品的结构和性质差异明显。

#### 2.1.1 元素组成分析

元素组成分析是判断有机质结构和性质最简单、最重要的方法之一。通过计算 C/H, C/O 等原子比, 可

以简单判断有机物的可能组成与结构。自制木炭的元素组成见表 2。1# 样品 H 的百分含量最高, H/C 也在 3 种木炭中最高。H 一般都来源于植物型的有机碳, 因此可以断定, 1# 木炭含有最多的氧化不完全的木屑剩余物。在最初的 4 h 内, 加热过程使样品的 O/C 原子比下降, 由 1# 木炭的 0.34 下降到 2# 木炭的 0.19, 而继续加热 3# 样品的 O/C 反而略有上升。因此在 3 种样品中, 2# 样品的极性最小。

#### 2.1.2 比表面积

3 种样品比表面积列于表 2 中。结果表明, 随着加热时间的增长, 从 1# 到 2# 样品, 比表面积从 15.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 增加到 25.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 但是继续延长加热时间, 2# 和 3# 样品 (26.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 的比表面积相差不大。

#### 2.1.3 CP/MAS-<sup>13</sup>C NMR 谱

CP/MAS-<sup>13</sup>C NMR 部分谱图列于图 1。根据 NMR 谱图计算得到各种木炭样品的芳香度 (表 2)。结果表明, 随着加热时间的延长, 样品的芳香度增加, 由 1# 的 44.0% 变为 2# 的 56.9% 和 3# 的 63.6%。

图 1 显示, 1# 样品在 29 ppm 有峰, 而 2#、3# 样品在 33 ppm 有峰。文献表明<sup>[8]</sup>, 29 ppm 处的峰一般为不定形脂肪碳 (amorphous aliphatic carbons), 33 ppm

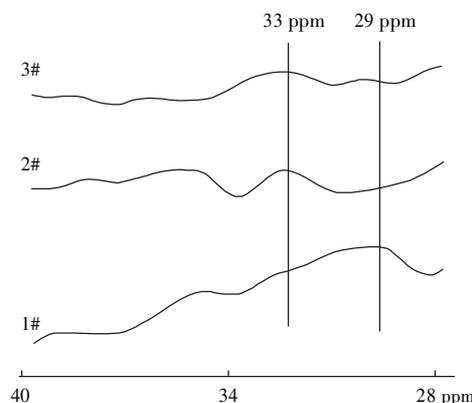


图 1 3 种自制木炭样品核磁共振谱图 (28~40 ppm)  
Figure 1 CP/MAS-<sup>13</sup>C NMR spectra of three charcoals (28~40 ppm)

表 2 3 种木炭样品的基本性质  
Table 2 Properties of the three charcoals

样品号	元素组成 / wt%				灰分 / wt%	原子比		比表面积 / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	芳香度 / %
	C	H	N	O		H/C	O/C		
1#	65.33	4.36	0.85	29.46	3.02	0.80	0.34	15.6	44.0
2#	73.03	3.70	0.83	18.12	4.32	0.61	0.19	25.9	56.9
3#	68.69	3.79	0.99	23.04	3.49	0.66	0.25	26.8	63.6

处为刚性的微晶态脂肪碳( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub>(crystalline aliphatic carbons)。这种具有致密结构的刚性微晶态脂肪碳代表了二元吸附理论中“硬碳(hard carbon)”或者“玻璃态有机质(glassy organic matter)”。这说明,随着对木炭加热时间的延长,2#和3#木炭样品中致密组分增加了。

## 2.2 吸附和解吸等温线

吸附和解吸等温线均使用 Freundlich 模型进行拟合,其形式为:

$$Q_e = K_F \times C_e^n \quad (3)$$

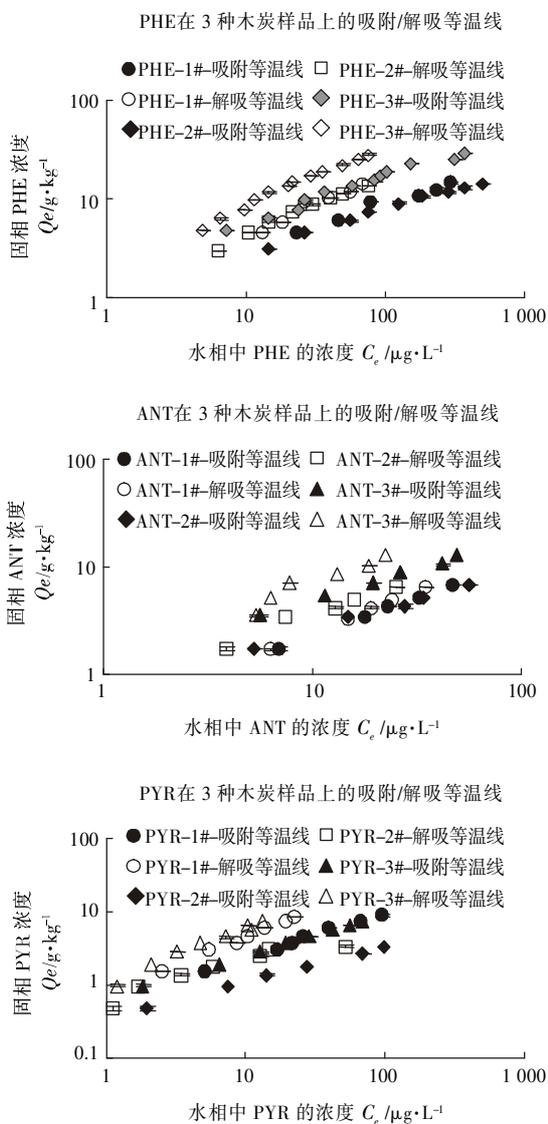


图2 3种典型多环芳烃在3种自制木炭上的吸附/解吸等温线

Figure 2 Sorption and desorption isotherms of PAHs onto three charcoals

式中: $C_e$ 为体系中有有机物在液相中的浓度; $Q_e$ 为体系中有有机物在固相上的浓度; $K_F$ 为 Freundlich 吸附系数( $g \cdot kg^{-1}/(\mu g \cdot L^{-1})^{-n}$ ); $n$ 为等温线的线性因子, $n$ 值愈小,吸附的非线性愈大。由于吸附等温线呈强烈的非线性, $K_F$ 并不能比较吸附能力的大小,故本文根据  $C_e$  在  $0.5 S_w$ 、 $0.05 S_w$ 、 $0.005 S_w$ 、时的  $Q_e$ ,计算  $K_{oc}(L \cdot kg^{-1})$  进行比较。

解吸相对于吸附的滞后程度有多种表示方法,本文用解吸滞后指数  $HI$ <sup>[9]</sup>来衡量解吸的滞后性。其定义为:

$$\text{滞后指数}(HI) = \frac{Q_e^{des} - Q_e^{ad}}{Q_e^{ad}} \quad (4)$$

式中: $Q_e^{ad}$ 代表当实际解吸平衡时水相浓度所对应的在吸附平衡曲线上固相的多环芳烃浓度, $g \cdot kg^{-1}$ ; $Q_e^{des}$ 代表实际解吸平衡时固相上多环芳烃的浓度, $g \cdot kg^{-1}$ 。

根据解吸数据和吸附曲线,可以计算得到 PHE、ANT、PYR 在 3 种样品上的解吸滞后指数(式4),并绘制了吸附平衡浓度和解吸滞后指数之间的关系曲线(图3)。

由图2可见,3种木炭由于加热时间不同,导致结构差异,表现出对3种多环芳烃吸附/解吸能力存在显著差异。首先,3种木炭对3种多环芳烃的吸附系数表现出一致的变化趋势,3种多环芳烃在1#木炭(加热0.5h)、2#木炭(加热4h)、3#木炭(加热8h)上的  $K_{oc}$  值均表现出先减小后增大的趋势(表3);表现为  $3\# > 1\# > 2\#$ 。另外,所有的吸附和解吸等温线随浓度变化均呈现明显的非线性,对于3种多环芳烃来说,线性因子  $n$  值大约在  $0.4 \sim 0.7$  之间,3种木炭样品的  $n$  值中,2#样品的  $n$  值最小。

不同多环芳烃在木炭样品上的吸附能力也具有显著差异。对于同种木炭样品来说,3种多环芳烃在不同平衡浓度下计算的  $\lg K_{oc}$  值大小顺序为:蒽  $>$  芘  $>$  菲。而3种多环芳烃的  $\lg K_{oc}$  值顺序为:芘  $>$  蒽  $>$  菲(表2),可见,3种多环芳烃在木炭上的吸附并不与其  $K_{oc}$  值成正比。Van noort 等<sup>[10]</sup>认为多环芳烃在地质吸附剂表面吸附时,吸附系数并不完全决定于污染物的  $K_{oc}$  值,而和其分子大小也有关系。对于多环芳烃来说,该分子大小表现为多环芳烃的平面投影大小;用表1中长度与宽度的乘积具体表示。小分子的多环芳烃可以进入更多的吸附位点,因此可以有更大的  $K_{oc}$ 。蒽的分子最小(表1),造成它的  $\lg K_{oc}$  比芘还大很多。而且这种差异在3#木炭上最明显,这是因为

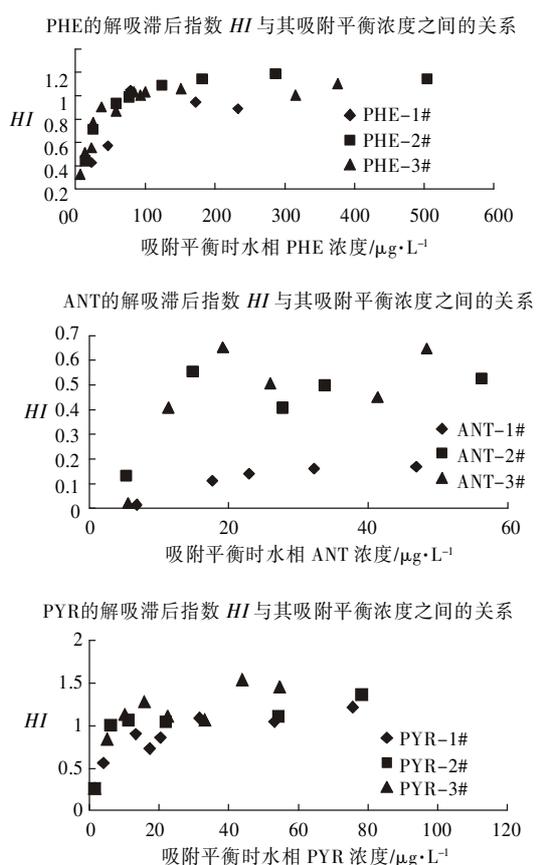


图 3 多环芳烃吸附平衡浓度和解吸滞后指数之间的关系  
Figure 3 Relationships of PAHs sorption equilibrium concentrations and HI

3# 木炭中表面吸附是吸附的主导过程。

3 种多环芳烃在 3 种木炭样品上的解吸均存在不等程度的滞后现象，其程度用解吸滞后指数 HI 来

表示。解吸滞后指数随着木炭样品和多环芳烃的种类及浓度的不同而不同。1# 木炭样品的解吸滞后指数最小，2# 样品和 3# 样品的解吸滞后指数相差不大，且明显大于 1# 样品。蒽的解吸滞后程度最小，而芘的解吸滞后程度最大。随着平衡浓度的增大，多环芳烃在木炭上吸附的解吸滞后程度逐渐增大，到一定浓度后，解吸滞后增加程度不再明显；例如当  $C_e = 0.05S_w$  时，菲在 3 种木炭样品上的解吸滞后系数分别为 0.8、1.1、0.95，对于蒽来说（当  $C_e = 0.05S_w$ ），解吸滞后指数分别为 0.2、0.3、0.3；对于芘来说（当  $C_e = 0.05S_w$ ），解吸滞后指数分别为 0.9、1.1、1.1。不同浓度（ $C_e = 0.1S_w$ 、 $0.05S_w$ 、 $0.01S_w$ ）的菲在 2# 木炭上的解吸滞后指数分别为 0.5、1.1、1.3。

### 2.3 3 种多环芳烃的吸附/解吸行为与木炭结构性质的关系

木屑在不完全加热过程中，结构不断发生变化。随着加热时间的推移，所得木炭样品的比表面积及芳香度都随着增大，但是样品的极性则出现先增加后降低的趋势。

木炭结构变化导致其对有机污染物吸附行为的差异。研究发现，多环芳烃在土壤有机质的吸附主要由分配和表面吸附两种作用过程控制<sup>[11,12]</sup>。随着木炭结构变化，菲、蒽、芘的吸附系数  $K_{oc}$  呈现出先降低再升高的趋势。在 3 种木炭样品中，1# 样品中含有最多量疏松脂肪碳结构，此时分配作用在多环芳烃的吸附中起到重要作用；而 2# 和 3# 木炭的 H/C 比由 1# 木炭的 0.80 分别降低为 0.61 和 0.66，脂肪碳含量逐渐

表 3 用 Freundlich 模型拟合吸附/解吸曲线得到的参数  
Table 3 Freundlich parameters of fitted sorption/desorption isotherms

参数	吸附曲线						解吸曲线		
	n	$K_F$	$\lg K_{oc}$			$R^2$	n	$K_F$	$R^2$
			$C_e=0.005S_w$	$C_e=0.05 S_w$	$C_e=0.5 S_w$				
PHE									
1#	0.435	1.196	5.87	5.36	4.85	0.989	0.679	0.808	0.922
2#	0.418	1.121	5.74	5.20	4.57	0.985	0.613	1.041	0.970
3#	0.469	1.959	6.05	5.54	4.98	0.975	0.636	1.924	0.988
ANT									
1#	0.707	0.452	6.22	5.92	5.63	0.997	0.795	0.395	0.999
2#	0.555	0.720	6.21	5.76	5.32	0.995	0.686	0.746	0.970
3#	0.583	1.286	6.58	6.47	5.64	0.991	0.759	1.210	0.911
PYR									
1#	0.633	0.554	6.00	5.64	5.27	0.989	0.775	0.766	0.992
2#	0.482	0.360	5.78	5.26	4.74	0.999	0.642	0.551	0.959
3#	0.559	0.706	6.09	5.65	5.21	0.995	0.771	1.023	0.967

PYR 的解吸滞后指数 HI 与其吸附平衡浓度之间的关系。

降低,此时表面吸附作用比较重要。

化合物结构性质不同也导致其与吸附剂的作用机理不同。由于芘的  $K_{oc}$  值比菲和蒽大,所以芘在以分配作用占主导的1#木炭上的吸附系数较大,接近3#木炭;而非和蒽在1#木炭上的吸附系数则更接近2#木炭。这更进一步说明,随着木炭样品的有机碳类型转变,其控制多环芳烃吸附的主要作用由分配作用占主导逐渐转变为表面吸附作用占主导。

另外,吸附剂的结构不但影响吸附强度,还影响吸附的线性。Huang 和 Webber<sup>[13]</sup>报道菲在土壤有机质上吸附的线性因子  $n$  与土壤有机质的 O/C 原子比呈正相关性,其关系为  $n=0.704(O/C)+0.409$ ,本文测定的  $n$  值低于根据 Huang 的公式计算值,这主要归结于木炭结构中的致密组分。3种木炭上的  $n$  值与其 O/C 比值之间存在着一定的相关关系,表现为具有最低 O/C 比值的2#木炭对3种多环芳烃的吸附等温线的线性因子  $n$  最小。

不同吸附平衡浓度影响污染物和微孔的相互作用,这也影响解吸滞后程度。如 Braidia 等<sup>[14]</sup>认为解吸滞后现象的存在主要和木炭中的芳环大分子交叉网络状结构的存在有关。在溶液浓度较高(即吸附阶段)时,多环芳烃分子易进入这些微孔中,引起微孔结构溶胀(Swelling),但是,当溶液的浓度降低(即解吸阶段)时,微孔结构塌缩(collapse),化合物分子很难从微孔中出来,从而表现出解吸滞后现象。由于不同作用过程引起的吸附,其解吸滞后程度和污染物平衡浓度之间的关系可能不同。Oren 和 Chefetz<sup>[15]</sup>的研究发现菲的浓度越大,其在腐植酸上的解吸滞后程度也越大,而萘在同一腐植酸上的吸附解吸曲线相对一致。他们猜测高浓度的菲浓度梯度导致更多的菲进入了腐植酸微孔,并引起腐植酸微孔形变,从而引起了更大的解吸滞后,而萘并不能引起所在腐植酸微孔环境的变化。这解释了本实验中,芘的解吸滞后程度最大。而且,随着多环芳烃平衡浓度的增加,产生更多不可逆吸附点位,解吸滞后程度也随之增加;但是随着多环芳烃浓度的逐渐增大,可供产生不可逆吸附的点位逐渐减少,不可逆解吸程度的变化不明显。

木炭的微观结构不但影响到有机污染物的吸附行为,还影响到吸附态有机污染物的结合状态,从而影响到其解吸行为。本文研究的3种多环芳烃在3种自制木炭上的解吸出现了不同程度的解吸滞后现象。解吸滞后指数随着木炭的种类、多环芳烃的种类和浓度而变化。Gustafsson 等<sup>[16]</sup>报道木炭网络状的结构在

样品的内外表面形成各种在空间极不规则的中孔和微孔,一旦污染物分子被吸进这些具有如墨水瓶形不规则形状的微孔中,扩散受阻,易发生解吸滞后现象。所以吸附剂比表面积和微孔的数量对解吸滞后程度有重要影响。这也从一个方面解释了2#和3#木炭的解吸滞后程度大于1#木炭。

木炭样品的结构性质会影响多环芳烃的解吸滞后程度。多环芳烃在3种不同性质的木炭上的解吸滞后表现为  $1\# < 2\# \leq 3\#$ (图3),而木炭样品的芳香性含量顺序为  $1\# < 2\# < 3\#$ ,可见芳香性不足以解释上述实验结果;比表面积  $1\# < 2\# \leq 3\#$ ,可见解吸与吸附剂的比表面积密切相关。此外,从核磁共振谱图中,可以推断2#和3#木炭样品中出现了刚性的微晶脂肪碳结构,虽然这种致密有机质结构占总有机碳含量很少(33 ppm的峰很小),但其可能促成木炭有机质形成更加错综复杂的交联网状结构。Xing 等<sup>[17]</sup>在研究中发现,经连续提取后得到的胡敏素,其 NMR 图中存在微晶态的脂肪碳结构。之前,我们利用氧化剂对土壤有机质进行处理后,进行的吸附/解吸研究表明,有机质中具有致密刚性结构的胡敏素是决定解吸滞后的关键结构因素<sup>[18]</sup>。2#、3#样品中出现的致密微晶脂肪碳结构,可以解释2#和3#木炭样品中多环芳烃解吸滞后明显大于其他样品的现象。另外,Huang 和 Weber 等<sup>[13]</sup>发现土壤和沉积物中有机质的极性(用 O/C 比值表示)与解吸滞后作用负相关,即有机质极性比值越高,HI 越小。这也与本文中极性最高的1#样品解吸滞后程度最小的实验结果一致。综上所述,多环芳烃在3种木炭样品中的解吸滞后程度是多种结构因素决定的,芳香度、极性,但是样品的比表面积及其脂肪碳刚性结构是最关键的结构因素。

### 3 结论

多环芳烃在木炭表面的吸附主要由表面吸附作用控制。在某些不完全氧化时间较短的木炭上,分配作用也起到重要作用。多环芳烃在木炭上的吸附/解吸等温线均呈非线性,其非线性程度和 O/C 原子比成正比。多环芳烃在木炭上的吸附并不与其  $K_{oc}$  值成正比,其分子大小也具有重要作用。随着不完全氧化时间的增长,多环芳烃在木炭上的表面吸附作用占据主导地位,分子大小对其在木炭上的吸附的影响也逐渐增大。多环芳烃在3种木炭上均存在解吸滞后现象,随着不完全氧化时间的增长,多环芳烃在木炭上吸附的解吸滞后程度增大,但是随着浓度增大,解吸

滞后程度逐渐不再变化。特别是具有刚性脂肪碳的2#、3#木炭,表现出非常强的解吸滞后性。多环芳烃在木炭样品的解吸滞后程度既与多环芳烃的本身性质和其平衡浓度有关,又与木炭样品的微孔面积、芳香度、样品的刚度有关。尤其值得注意的是,分子大小不同的多环芳烃,木炭样品的刚度越强,即其所含的不定形脂肪碳越少,刚性的微晶脂肪碳越多,可能对多环芳烃的解吸滞后程度也越大。

#### 参考文献:

- [1] Accardi-Dey A, Gschwend P M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(1): 21-29.
- [2] Bucheli T D, Gustafsson O. Quantification of the soot-water distribution coefficient of pahs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(24): 5144-5151.
- [3] Cornelissen G, Gustafsson O. Importance of unburned coal carbon, black carbon, and amorphous organic carbon to phenanthrene sorption in sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(3): 764-769.
- [4] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (17): 4649-4655.
- [5] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers [J]. *Org Geochem*, 1998,29(4): 811-819.
- [6] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental Organic Chemistry[M]. John Wiley & Sons: New York, 2003.
- [7] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals[M].vols 1 and 2. Lewis Publishers, Chelsea, MI. 1992.
- [8] Gunasekera K, Xing B. Identification and characterization of Sorption domains in soil organic matter using structurally Modified Humic Acids [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(5): 852-858.
- [9] Huang W, Yu Hong, Webber J J. 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*, 1998, 31(2): 129-148.
- [10] Van Noort P C M, Jonker M T O, Koelmans A A. Modeling maximum adsorption capacities of soot and Soot-like materials for PAHs and PCBs [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(12): 3305-3309
- [11] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter [J]. *Environ Sci Technol*,1997, 31(3): 792-799.
- [12] Xia G, Ball W P. Adsorption-partitioning uptake of nine low polarity organic chemicals on a natural sorbent [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33 (2): 262-269.
- [13] Huang W, Weber W J J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(9): 2562-2569.
- [14] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(2): 409-417.
- [15] Oren A, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments [J]. *Chemospher*, 2006, 61(1): 19-29.
- [16] Gustafsson O, Bucheli T D, Kukulska Z, et al. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments [J]. *Global Biogeochem Cy*, 2001, 15(5): 881-890.
- [17] Kang S, Xing B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted Soil humic acids and humins[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(1): 134-140.
- [18] Sun Hong wen, Yan Qi she. Influence of fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene [J]. *J Hazard Mat*, 2007, 144 (1): 164-170.