

磁性活性炭原位修复养殖底泥中多溴联苯醚(PBDEs)的研究

张丽, 宣李, 黎晓宁, 于纹鉴, 李娟英, 王茜, 尹杰

引用本文:

张丽, 宣李, 黎晓宁, 等. 磁性活性炭原位修复养殖底泥中多溴联苯醚(PBDEs)的研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1818-1827.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1172>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

再力花对河涌底泥中多溴联苯醚的去除

杨雷峰, 尹华, 叶锦韶, 彭辉, 谢丹平, 刘绍伟

农业环境科学学报. 2015, 34(1): 130-136 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.01.019>

BDE-209在罗非鱼体内的代谢及其在烹饪过程中的变化

李志丰, 鲍恋君, 王珍, 张莹, 曾永平

农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1062-1069 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0141>

贵屿地区不同类型农业土壤多溴联苯醚的污染特征和暴露评估

郝迪, 亦如瀚, 吴俣, 陆允峰, 方创立

农业环境科学学报. 2015, 34(5): 882-890 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.05.010>

池塘养殖污染负荷核算方法研究及比较分析

李丽芬, 徐云强, 苏保林, 乔飞, 雷坤, 何璟嫒

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2174-2183 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0393>

三种沉水植物对Cu、Pb复合污染底泥的修复效果

谢佩君, 李铭红, 晏丽蓉, 乔云蕾

农业环境科学学报. 2016, 35(4): 757-763 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.04.021>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张丽, 宣李, 黎晓宁, 等. 磁性活性炭原位修复养殖底泥中多溴联苯醚(PBDEs)的研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1818–1827.

ZHANG Li, XUAN Li, LI Xiao-ning, et al. Effect of magnetic activated carbon on the recovery of polybrominated diphenyl ethers in aquaculture sediments[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(8): 1818–1827.



开放科学 OSID

磁性活性炭原位修复养殖底泥中 多溴联苯醚(PBDEs)的研究

张丽¹, 宣李¹, 黎晓宁², 于纹鉴¹, 李娟英¹, 王茜¹, 尹杰^{1*}

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海中学东校, 上海 201306)

摘要:为控制养殖底泥中有机污染物的迁移性并降低其生物可利用性,从而保障水产品的质量安全,分别以普通活性炭(PAC)和磁性活性炭(MPAC)为修复材料,将其应用到受多溴联苯醚(PBDEs)污染的养殖池塘底泥中,以菲律宾蛤仔(*R. philippinarum*)为受试生物,通过底泥生物有效性实验和生物累积实验分别探究活性炭对底泥中PBDEs的原位修复效果。结果表明:磁化前后,MPAC的比表面积和孔容积均略低于PAC,平均孔径显著增加,两者均能较容易地对PBDEs进行吸附,与PAC相比,MPAC虽对PBDEs的吸附速率较慢,但吸附量却小幅度增加;目标养殖池塘水产品的食用风险较低,但底泥中四溴、五溴联苯醚存在较高的潜在生态风险,且水产品对底泥中目标化合物已表现出明显的生物富集性;修复效果表明PAC和MPAC均可对PBDEs污染养殖环境进行修复,尤其是对底泥中可能产生生态风险的四溴、五溴联苯醚修复效果较好,且最优投加比例分别为3%和1.5%,但在实际现场修复过程中考虑到MPAC具有较低的投加量及磁性可回收循环利用的特点,因此可能更适合作为PBDEs污染养殖池塘底泥的修复材料。研究证实,MPAC在修复底泥中PBDEs方面有积极作用,不仅可控制底泥中PBDEs的迁移性,还可显著降低其生物有效性,对水产品养殖环境的改善及质量的提升具有积极作用。

关键词:磁性活性炭;多溴联苯醚;生物累积;养殖底泥

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)08-1818-10 doi:10.11654/jaes.2019-1172

Effect of magnetic activated carbon on the recovery of polybrominated diphenyl ethers in aquaculture sediments

ZHANG Li¹, XUAN Li¹, LI Xiao-ning², YU Wen-jian¹, LI Juan-ying¹, WANG Qian¹, YIN Jie^{1*}

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. East Shanghai High School, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to control the migration of organic pollutants in aquaculture sediment and reduce their bioavailability, and to ensure the quality and safety of aquatic products, particular activated carbon (PAC) and magnetic particular activated carbon (MPAC) were used to control PBDEs in sediments of aquaculture farm ponds. The in-situ remediation effects of PAC and MPAC were assessed by measuring the bioavailability of PBDEs in the sediments and the corresponding bioaccumulation concentrations. *R. philippinarum* was selected as the test organism. The results showed that although the specific surface area and pore structure of MPAC were slightly lower than those of PAC, before and after magnetization, the overall difference was not very large, the average aperture of MPAC increased significantly, and both kinds of activated carbon can easily adsorb PBDEs. Compared with PAC, MPAC has a slower adsorption rate for PBDEs, but a slightly higher adsorption capacity due to the magnetization. Risk assessment suggested that the studied aquaculture products posed a low dietary

收稿日期: 2019-10-25 录用日期: 2020-04-17

作者简介: 张丽(1996—),女,安徽天长人,硕士研究生,主要从事养殖环境中疏水性有机污染物的原位修复研究。E-mail: 1726775063@qq.com

*通信作者: 尹杰 E-mail: jieyin@shou.edu.cn

基金项目: 上海市科委科技基金项目(18050502100)

Project supported: The Shanghai Committee of Science and Technology, China(18050502100)

risk, whereas the PBDEs in sediments did pose a potential ecological risk, with PBDEs and pentaBDEs posing the greatest risk of the monomers. Aquatic products have shown obvious bio-enrichment in the target compound in bottom mud. The repair effect shows that both PAC and MPAC can repair PBDE pollution in the aquaculture environment, especially that of PBDE and pentaBDE, with an optimal investment ratio of 3% and 1.5%, respectively. However, in the actual site repair process, the characteristics of MPAC (low cost and magnetically recyclable) make it a more suitable repair material for PBDE-contaminated bottom mud in aquaculture ponds. Overall, this study demonstrated that MPAC is a better remediation material than PAC due to its advantages in controlling the migration of organic pollutants, reducing the bioavailability of PBDEs, and ensuring the food safety of cultured products.

Keywords: magnetic activated carbon; polybrominated diphenyl ether; bioaccumulation; aquaculture sediment

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)又称多溴二苯醚,是现今世界上产量和用量最大的有机溴代阻燃剂,自20世纪70年代以来被广泛地应用于泡沫、橡胶、纺织品、热塑性塑料、涂料、建材等行业中^[1]。目前,欧盟等许多地区和国家已严禁大型家用器具等8类机电产品含有PBDEs等有害物质,然而由于多溴联苯类化合物具有很多不可替代的功能,所以含溴代化合物的产品将会在很长一段时间内被使用并对环境造成危害。此外,PBDEs能通过大气的长距离传输进入养殖或近海环境,随着PBDEs的大量使用,给相应的生态系统也造成严重影响^[2]。近年来,在养殖环境及水产品中PBDEs均有检出,如周明莹等^[3]在胶州湾养殖区水体中共检出4种PBDEs单体,浓度范围为ND~0.63 ng·L⁻¹,其中BDE-47是主要污染物,底泥中共检出8种PBDEs单体,浓度范围为0.19~1.35 ng·g⁻¹ dw(干质量),BDE-47、BDE-99是底泥中主要污染物;孟祥周^[4]研究了13种中国南方典型食用鱼类中PBDEs的浓度分布,其范围为<0.001 2~699 ng·g⁻¹ ww(湿质量)。PBDEs具有环境稳定、高脂溶、不易降解等特性,是一类具有“致畸、致癌和致突变”三致效应的典型持久性有机污染物^[4-5],特别是具有高毒、致畸和致癌作用的四溴、五溴联苯醚等的广泛存在,其可通过食物链传递在生物体内富集并不断放大,并进一步对水生生态系统和人体造成潜在威胁^[5],因此其引起的环境及健康问题也受到养殖业的高度重视。

研究表明,养殖底泥是养殖水体中众多污染物的归宿和蓄积库,是有机污染物在环境中迁移和转化的重要载体^[6]。因此,如何控制底泥中有机污染物的迁移性并降低其生物可利用性,从而保障水产品的质量安全已经成为研究者最为关注的热点问题。在现有的报道中,已经有多种方法用于控制底泥中有机污染物的迁移,例如微生物降解^[7-8]、吸附或离子交换^[9]、光催化^[10]以及电化学技术^[11-12]等,其中吸附被认为是众多方法中最具有成本效益且简单、灵活、有效的手

段^[13],同时它产生的有害化学物质和生物物质最少^[14],并且一些吸附剂可通过技术手段实现再生和重复利用^[15]。因此,添加吸附剂原位修复污染底泥是近年来受到广泛关注的技术,且针对有机物污染底泥修复,活性炭(PAC)的应用研究最为广泛^[16-19]。但是传统的PAC修复技术在使用中也暴露了一些问题,修复后的PAC不易从底泥环境中分离出来,容易造成二次污染,这在一定程度上限制了PAC作为吸附剂在底泥修复中的应用和发展^[20]。磁性活性炭(MPAC)由于是以PAC为基体或模板,将磁性物质负载上去,通过外加强磁场可轻松从环境中回收,同时具备PAC的吸附性能和磁性物质的分离性能,目前已成功运用于水处理和采矿产业中^[21],但其修复有机物污染养殖底泥的研究还处于起步阶段,因此,研究MPAC对养殖底泥的修复具有广阔的前景。

因此,本研究选取普通市售煤基PAC粉末和通过共沉淀法制得的MPAC作为修复材料添加到养殖底泥中,以菲律宾蛤仔(*R. philippinarum*)为受试生物进行室内累积实验,并结合基于PDMS被动采样技术评价PBDEs在修复过程中生物有效性的变化,综合评价磁化前后活性炭修复剂对养殖底泥中PBDEs的修复效果,以揭示MPAC用于养殖底泥原位修复的可行性。

1 材料与方法

1.1 磁性活性炭的制备与理化性质测定

本研究所用磁性活性炭(MPAC)是由普通煤基活性炭通过共沉淀法合成制得^[22],煤基活性炭购自上海展云化工有限公司。操作方法简述如下:准确称取FeCl₃·6H₂O(7.8 g, 28 mmol)和FeSO₄·7H₂O(3.9 g, 14 mmol)于1 L烧杯中,分别加入4 g粉末活性炭和400 mL纯水并不断机械搅拌30 min。实验过程中,确保反应温度稳定在70℃左右,在搅拌的条件下滴加沉淀剂NaOH溶液(100 mL, 5.0 mol·L⁻¹)并产生氧化铁

沉淀,反应时间为60 min。完成后将烧杯静置,待完全沉淀后将上清液倒出,用去离子水反复冲洗并除去上清液,将剩余的混浊液放入烘箱中100℃烘干3 h,即得到干燥的MPAC。制备完成后,将部分MPAC与PAC一样,分别装入铝袋中并置于4℃冰箱避光老化28 d待用。采用扫描电子显微镜观察PAC和MPAC的结构形态,采用比表面积测定仪测定活性炭的比表面积、孔容和孔径分布。

1.2 底泥的采集及老化

此前徐佳艳^[23]在长三角地区养殖池塘底泥中均检测到PBDEs的存在,因此本实验采集上海本地中华绒螯蟹养殖塘(30°53'N, 121°58'E)表层底泥(0~10 cm)样品进行实验室修复研究。采样点的底泥总有机碳(1.59±0.11)%,黑碳(0.35±0.02)%,将其均匀混合后分成9组:PAC修正组和MPAC修正组各4组,分别添加0.75%、1.5%、3%和5%(底泥干质量)的活性炭,每组有3次重复。每组实验中均将湿质量约2 kg的底泥样品(含水率为50%)放入5 L玻璃罐中,然后向每个瓶中加入上述比例活性炭,机械搅拌使其混合均匀。另外1组是空白对照组,不添加活性炭,同样设置3次重复。将9组底泥样品在4℃下避光老化28 d用于生物累积实验。

1.3 活性炭对底泥中PBDEs的吸附特性

1.3.1 吸附动力学

将老化后的目标养殖池塘底泥冷冻干燥后研磨过60目筛,加入500 μg·L⁻¹ PBDEs溶液(底泥被浸没),置于通风橱中用磁力搅拌器搅拌均匀,待溶剂完全挥发后底泥放置24 h以达到平衡。精确称量0.01 g活性炭投加到含有2 g污染底泥的20 mL反应瓶中,加入一定量去离子水,将反应瓶放入200 r·min⁻¹的25℃恒温摇床内,避光振荡,分别于0、10、20、30 min和1、2、4、6、10、16、24、36、48 h取出,用0.45 μm微孔滤器过滤,收集滤液,滤液通过SPE固相萃取装置进行萃取,最后用GS-MS定量分析PBDEs浓度。每组设置两个平行实验,一个空白实验。

采用公式(1)计算^[24]出不同时刻 t 的吸附量 Q_t 。

$$Q_t = \frac{C_0V_0 - C_tV_t}{M} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_t 分别为吸附前和吸附 t 时刻后污染物的质量浓度,μg·L⁻¹; V_0 、 V_t 分别为吸附前和吸附后溶液的体积,L; M 为加入活性炭的质量,g。

1.3.2 吸附等温线

用1 000 μg·L⁻¹ PBDEs标准溶液配制不同浓度

(50、100、150、250、500、800、1 000 μg·L⁻¹)的污染底泥,分别精确称取0.5 g活性炭投入到8个含有2 g不同浓度污染底泥的反应瓶中,将反应瓶放入200 r·min⁻¹的25℃恒温摇床内振荡12 h达到平衡,后续样品的预处理与浓缩步骤同吸附动力学处理过程。

采用公式(2)^[23]计算出不同浓度的平衡吸附量 Q_e 。

$$Q_e = (C_0V_0 - C_eV_e)/M \quad (2)$$

式中: C_0 、 C_e 分别为吸附前和吸附 t 时刻后污染物的浓度,g·L⁻¹; V_0 、 V_e 分别为吸附前和吸附后溶液的体积,L; M 为加入活性炭的质量,g。

1.4 生物累积实验

菲律宾蛤仔购自上海市芦潮港水产批发市场。选取个头、大小[壳长(32±2)mm、壳高(12±2)mm]相近的健壮成年菲律宾蛤仔运回实验室后,参照本课题组前期Chen等^[25]的方法在玻璃缸中对其进行为期3周以上的驯养及4周的持续累积实验。实验结束后,将菲律宾蛤仔和底泥分别取出,冷冻干燥后研磨备用。本研究菲律宾蛤仔的脂肪含量为0.51%±0.15%(测定方法参考GB/T 5009.6—2016),累积实验期间,实验组和空白对照组菲律宾蛤仔的死亡率均不超过10%,无急性毒性,满足生物累积实验的要求。

1.5 底泥中PBDEs的生物有效性

将老化后的9组底泥样品进行PDMS平衡采样实验。根据Li等^[26]方法,将一片预先清洁的PDMS膜(密度为0.97 g·mL⁻¹, Specialty Silicone Products Inc., Ballston Spa, NY, 直径16 mm的圆片,体积和质量分别为15.07 μL和17.6 mg)和约200 g(湿质量)老化底泥加入到1 L玻璃瓶中(含水量调节至60%),向每个瓶中加入HgCl₂粉末(底泥干质量的0.10%)以排除实验期间的任何生物活性。将这些瓶子置于恒温气浴振荡器中(20℃, 200 r·min⁻¹)连续振荡28 d,以允许污染物在PDMS和底泥孔隙水之间建立平衡分配。实验结束后,用镊子将PDMS膜取出,超纯水洗净晾干,用15 mL正己烷/丙酮(V/V=1:1)混合溶液超声萃取并将萃取液氮吹近干,用乙腈定容至1 mL待测。基于PDMS膜-水分配系数^[27],根据公式(3)计算污染物在底泥孔隙水中的自由溶解态浓度(C_{free})。

$$C_{free} = C_{PDMS}/K_{PDMS} \quad (3)$$

式中: C_{PDMS} 为PDMS中测得的PBDEs的浓度,ng·g⁻¹; K_{PDMS} 为PDMS-水分配系数。

1.6 样品的处理及分析

分别对冷冻干燥后的底泥和生物样品检测PBDEs

含量,前处理及分析方法均参照本课题组的前期研究^[23]。采用气相色谱质谱联用仪(Agilent 7890B/5975C)对样品进行测定,PBDEs混合标准溶液浓度大于99%,购自Sigma Aldrich公司;底泥和生物样品提取前,进行加标3个浓度PBDEs的样品回收率实验,其回收率为75%~118%,相对标准偏差为1%~14%,方法检出限为0.03~0.89 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;所有样品的测定均设置全流程空白实验及2个平行,实验所用试剂均为Adamas-beta[®]色谱纯,购自上海泰坦科技股份有限公司;实验用水为超纯水,方法性能参数符合质控要求。

1.7 底泥中MPAC的回收

在为期28 d的生物累积实验结束后,用磁棒对底泥中MPAC的可回收性进行评价。实验过程简述为:取出一定量累积实验所用底泥于1 L烧杯中,加纯净水制得含水率大于80%的泥浆,用磁棒分别从MPAC组底泥和对照组底泥中提取MPAC和天然磁性物质,分别记为 m_1 和 m_2 ,初始添加的MPAC质量为 m_0 ,MAC回收率(R_{MPAC})计算如下:

$$R_{\text{MPAC}} = (m_1 - m_2) / m_0 \quad (4)$$

1.8 风险评价方法

1.8.1 底泥生态风险评价

风险商值(RQ)是国内外常用来表征底泥PBDEs污染的生态风险评价方法^[28],本研究中用 RQ 对养殖池塘底泥进行风险评价。计算公式如下:

$$RQ = EEC / FEQG \quad (5)$$

式中: EEC 为底泥中PBDEs的浓度经1%的总有机碳(TOC)归一化后的浓度^[29]; $FEQG$ 为加拿大制定的沉积物质量标准。三溴、四溴、五溴和六溴联苯醚经1%的TOC归一化后的标准浓度分别44、39、0.4、440 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[30]。为了更好地阐述风险水平,将风险商划分为3个级别: $0.01 \leq RQ < 0.1$,低风险; $0.1 \leq RQ < 1$,中等风险; $RQ \geq 1$,高风险^[28]。

1.8.2 生物风险评价

1.8.2.1 生物沉积物累积因子

底泥中污染物残留对生物体的影响通常采用生物沉积物累积因子($BSAF$)^[26]进行判断,其计算公式如下:

$$BSAF = C_b / C_s \quad (6)$$

式中: C_b 和 C_s 分别代表生物肌肉组织和表层底泥中PBDEs的含量, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.8.2.2 健康风险评价

每日容许摄入量(TDI)评价法常被用来评价生

物体内PBDEs对人体健康的风险^[2],其计算公式为:

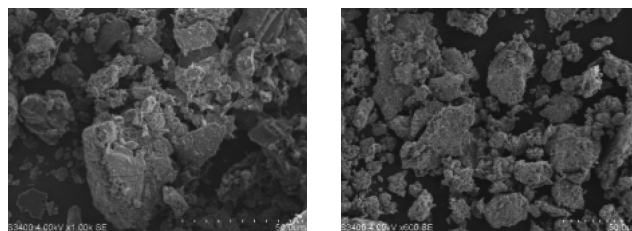
$$TDI = \sum C_i \times DDI_i \quad (7)$$

式中: C_i 为水产品中五溴联苯醚同系物的浓度, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; DDI 为居民日摄入水产品的量,g。美国国家环境保护局(EPA)规定不同含溴化合物的日均可摄入量五溴联苯醚为0.002 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$;中国国家统计局结果显示,我国每人每日食用水产品的量约为49.73 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[2]。

2 结果与讨论

2.1 磁性活性炭的理化性质

由PAC和MPAC的扫描电镜图(SEM)可知(图1),PAC和MPAC的结构均呈条状或块状,且块与块之间还存在发达的、大小不一的孔隙结构。此外,PAC的电镜图中还发现有少量的底泥残留(图1a);改性后的电镜图可以清晰地看到MPAC表面负有粗糙的颗粒状物质(图1b),可见磁性材料 Fe_3O_4 已成功负载到活性炭表面。



(a) PAC

(b) MPAC

图1 活性炭磁化前(a)后(b)的扫描电镜图

Figure 1 Scanning electron microscope images of before (a) and after (b) magnetization of activated carbon

研究表明,活性炭或生物炭孔隙结构的吸附作用和较大比表面积的分配效应可有效降低环境或孔隙水中污染物含量^[31-32]。本研究PAC和MPAC的比表面积、孔体积和平均孔径等参数列于表1。由表可知,MPAC与PAC相比,BET比表面积和BJH累积吸附孔容略有降低,平均孔径有所升高。研究表明,磁化后比表面积和孔容的减少是因为沉淀铁氧化物过程中发生了孔的堵塞和填补现象,而且与活性炭相比,铁氧化物的比表面积和平均孔径均很小,其存在会引起复合材料的比表面积和孔容的减小^[23]。杨宝宁^[33]的研究结果也表明,经过硫酸和双氧水改性后的活性炭的比表面积有所下降,可能是由于酸化和氧化过程中活性炭的微孔结构遭到一定的破坏,微孔减少、大孔增多,导致比表面积下降,平均孔径增大。

由共沉淀法制备的MPAC与水混合时,可在自然

表1 活性炭磁化前后的比表面积和孔隙结构

Table 1 Specific surface area and pore structure before and after magnetization of activated carbon

项目 Items	PAC	MPAC
BET 比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	124.12±1.60	119.05±1.80
BJH 累积吸附孔容 Cumulative adsorption pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.19±0.01	0.13±0.01
平均孔径 Average pore size/nm	1.42±0.02	3.05±0.06

沉淀条件下 20 min 内沉淀完全,并可通过添加外加磁场实现快速分离(30 s 内),而 PAC 在开始沉淀 2 h 后仍未见沉淀明显变化(图 2)。说明 MPAC 磁性良好,与 PAC 相比更易沉淀分离,在修复养殖底泥方面更有优势。

2.2 活性炭的吸附特性

2.2.1 吸附动力学

反应时间是影响吸附过程的一个关键因素^[23]。

由图 3A 可知,在初始 2 h 内,两种活性炭对 PBDEs 的吸附量均迅速增加,随时间延长,吸附增长速率变缓;吸附 4 h 后吸附量几乎不随时间的延长而增大,这时表明吸附达到平衡。

以准二级动力学模型描述该吸附过程如式(8):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{8}$$

式中: t 为吸附时间, h; k_2 为准二级动力学速率常数, $g \cdot \mu g^{-1} \cdot h^{-1}$; q_e 为吸附剂的平衡吸附量, $\mu g \cdot g^{-1}$; q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量, $\mu g \cdot g^{-1}$ 。

以准二级动力学模型作 t/q_t-t 直线(图 3B),得到动力学拟合参数见表 2。从表 2 可知,准二级吸附动力学线性拟合能很好地描述吸附过程, R^2 均大于 0.99,且拟合出的 MPAC 和 PAC 的 q_e 分别为 342.47、319.49 $\mu g \cdot g^{-1}$,这与它们的实际平衡吸附量 336.12、312.48 $\mu g \cdot g^{-1}$ 基本接近。此外,磁化作用虽提高了

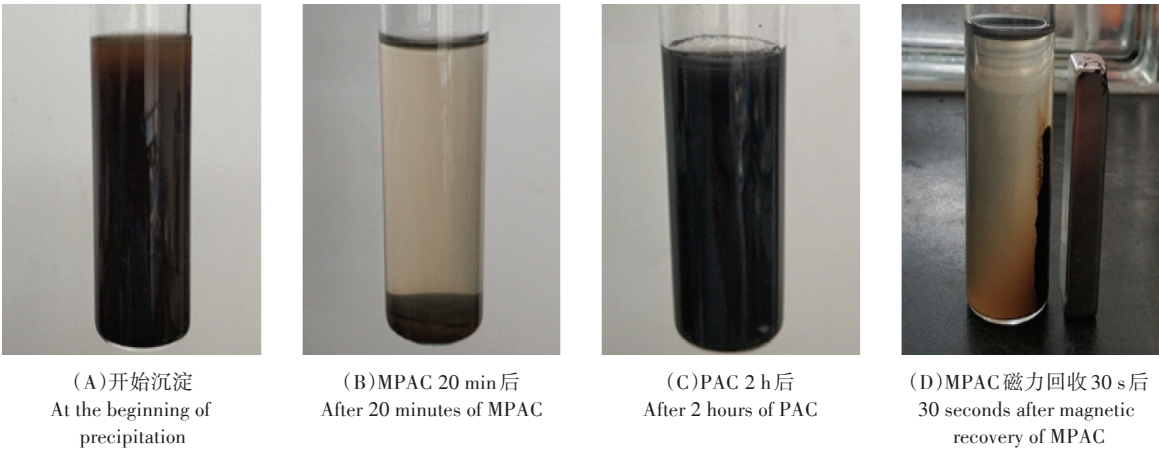


图2 MPAC和PAC的沉淀及分离效果对比

Figure 2 Comparison of precipitation and separation effects of MPAC and PAC

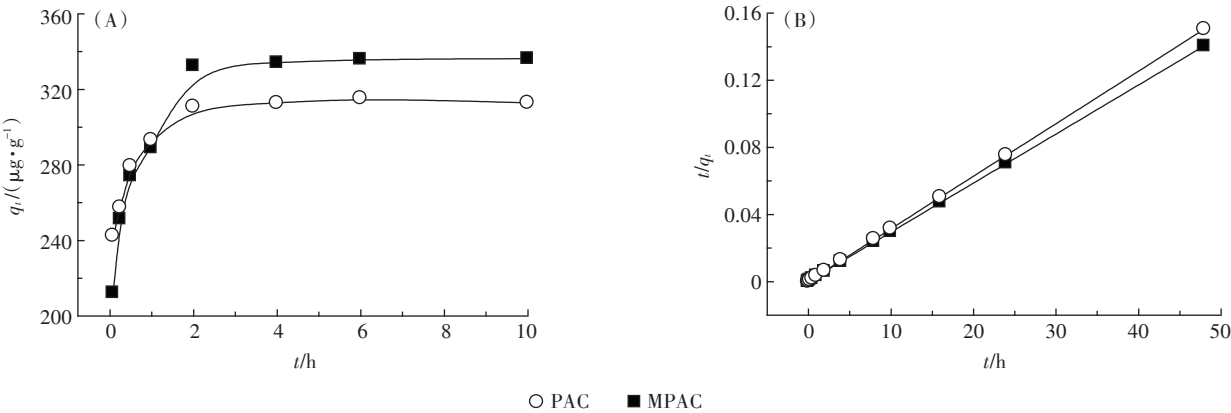


图3 PBDEs 吸附动力学曲线(A)及准二级吸附动力学线性拟合(B)

Figure 3 Kinetic curve of PBDEs adsorption(A) and linear fitting of quasi-second-order adsorption kinetic(B)

表2 吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetics				
样品 Samples	实际平衡吸附量 Actual equilibrium adsorption capacity/ (μg·g ⁻¹)	准二级动力学方程 Quasi-second-order kinetic equation		
		$q_e/(μg·g^{-1})$	$k_2/(g·μg^{-1}·h^{-1})$	R^2
MPAC	336.12	342.47	0.025 8	0.999
PAC	312.48	319.49	0.049 1	0.999

MPAC的 q_e ,但却降低了MPAC的 k_2 ,说明与PAC相比,尽管MPAC对PBDEs的吸附速率较慢,但其吸附量却有所上升,这可能与MPAC铁氧化物的负载有关,磁化后平均孔径有所增大,从而增加其吸附量^[34]。

2.2.2 吸附等温线

图4为两种活性炭对PBDEs的吸附等温特性,可以看出,在初始阶段,随着PBDEs浓度的增加,两种活性炭的吸附容量均快速增大,当平衡质量浓度较高时,吸附量趋于平缓。这表明浓度是吸附的驱动力,而随着污染物浓度持续增加,活性炭表面的吸附点位减少,吸附量也最终达到饱和。

对吸附等温线数据分析是对吸附剂吸附容量和吸附行为进行判断的重要手段。为探讨活性炭对PBDEs的吸附机理,本文用Freundlich等温方程式(公式9)对实验数据进行拟合,拟合参数见表3。

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

(9)

式中: q_e 为平衡吸附量,μg·g⁻¹; C_e 为平衡时的质量浓度,μg·L⁻¹; K_F 为Freundlich模型常数,表征吸附能力的强弱; $1/n$ 为经验常数,表征吸附的难易程度。

从表3可知, Freundlich模型的拟合结果呈现较好的线性($R^2>0.94$),说明活性炭对PBDEs的吸附符合Freundlich方程。比较两者的拟合参数发现, PAC和MPAC的吸附强度($1/n$)均在0.1~0.5之间,说明两种活性炭均能较容易地进行吸附^[35]; K_F 代表吸附剂的吸附亲和力^[36], MPAC的 K_F 值大于PAC,且差异显著($P<0.05$),说明磁化作用在一定程度上会增强活性炭对PBDEs的吸附。

2.3 目标养殖池塘底泥和水产品中PBDEs的残留水平与风险评价

目标养殖池塘环境中所检出的PBDEs同系物共有6种,分别为BDE-28、47、71、99、100、154,底泥和中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis* H.Milne-Edwards, 目标池塘的养殖生物)体内ΣPBDEs的平均浓度分别为350.00±16.85 ng·g⁻¹ dw和650.91±12.01 ng·g⁻¹ dw(表4)。徐佳艳^[23]对长三角地区21个养殖池塘中PBDEs

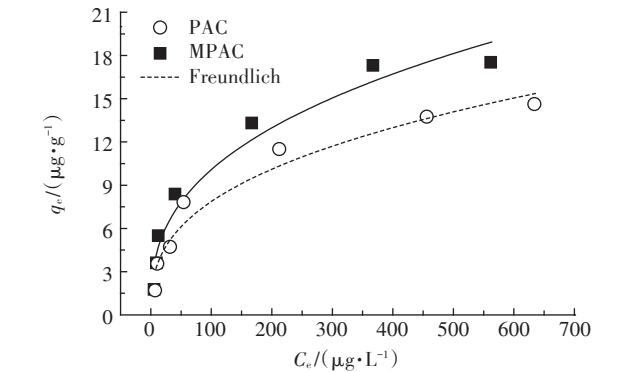


图4 PBDEs吸附等温线
Figure 4 PBDEs adsorption isotherm

表3 Freundlich等温吸附模型拟合参数

Table 3 Kinetic parameters of Freundlich isothermal equation			
样品 Samples	R^2	K_F	$1/n$
MPAC	0.947	1.88	0.365
PAC	0.949	1.48	0.362

残留水平检测的结果表明:长三角地区养殖池塘底泥中ΣPBDEs浓度范围为5.8~256 ng·g⁻¹ dw,水产品体内ΣPBDEs浓度范围为36~369 ng·g⁻¹ dw;田奇昌等^[37]综述了我国河流和近海养殖沉积物中PBDEs含量,浓度范围为0.04~94.7 ng·g⁻¹ dw;浙江近海养殖贝类泥蚶和毛蚶体中ΣPBDEs的残留浓度为58、79 ng·g⁻¹ dw,对虾中ΣPBDEs的平均浓度为23 ng·g⁻¹ dw^[30]。与这些研究结果相比较,本文所研究的底泥及水产品中ΣPBDEs残留水平稍高,且以五溴、六溴联苯醚为主(图5),占ΣPBDEs浓度的78%~84%,在PBDEs同系物中处于主导地位。由于这两类PBDEs的正辛醇/水分配系数(K_{ow})均较高^[38-39](表4),表明其亲脂及疏水性较强,因此容易在底泥及水产品体内蓄积。

此外,生物累积结果表明:除单体BDE-100的BSAF值为0.50,小于1以外,其余可检出单体的BSAF值均大于1,介于1.69~3.73之间(表4),这说明水产品对目标化合物表现出明显的生物富集性,有必要对目标养殖池塘底泥质量进行风险评估。

本研究养殖底泥中三溴联苯醚的RQ小于0.1,六溴联苯醚的RQ值介于0.1~1之间,四溴、五溴联苯醚均大于1,表明养殖池塘底泥中PBDEs存在较高的潜在生态风险,其中四溴、五溴联苯醚是产生风险的优势单体,其可降解性对环境造成二次污染,对生态系统造成持续风险。人群摄入健康风险计算结果表明,

表4 目标养殖池塘底泥和生物体内PBDEs的残留水平

Table 4 Residual levels of PBDEs in sediment and organisms of target culture ponds

溴原子数 Bromine numbers	PBDEs	lgK _{ow}	底泥 Sediment		中华绒毛蟹 <i>Eriocheir sinensis</i> H.Milne-Edwards		BSAF
			平均值 Average/ (ng·g ⁻¹ dw)	标准偏差 Standard deviation/ (ng·g ⁻¹ dw)	平均值 Average/ (ng·g ⁻¹ dw)	标准偏差 Standard deviation/ (ng·g ⁻¹ dw)	
3	BDE-17	5.74	ND	—	ND	—	—
	BDE-28	5.94	14.31	0.34	46.96	4.62	3.28
4	BDE-47	6.81	17.60	1.06	55.34	2.49	3.14
	BDE-66	7.19	ND	—	ND	—	—
	BDE-71	6.54	22.50	0.54	38.01	3.12	1.69
5	BDE-85	7.37	ND	—	ND	—	—
	BDE-99	7.32	17.79	1.74	66.35	1.60	3.73
	BDE-100	7.24	164.97	4.20	82.44	13.66	0.50
6	BDE-153	7.90	ND	—	ND	—	—
	BDE-154	7.82	112.82	17.38	361.81	6.98	3.21
Σ PBDEs			350.00	16.85	650.91	12.01	

注:ND表示未检出,“—”表示无数据。
Note:ND means undetected and “—” means no data.

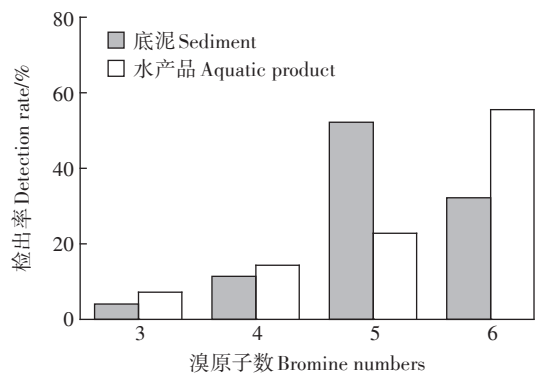


图5 PBDEs在养殖池塘底泥和水产品中的组成

Figure 5 Composition characteristics of PBDEs in sediment and aquatic products of aquaculture ponds

以五溴联苯醚的可摄入量作为参考指标,目标养殖池塘水产品体内PBDEs的TDI值(0.007 mg·d⁻¹)远小于EPA规定的可摄入量(五溴联苯醚:0.002 mg·kg⁻¹·d⁻¹×49.73 kg≈0.099 mg·d⁻¹),但是由于养殖底泥中PBDEs存在较高的生态风险,且目标化合物随着食物链的传递可能会导致PBDEs在水产品体内的不断积累,最终可能会对消费者造成潜在的健康威胁。因此为提高养殖水产品的质量,减小健康风险,有必要利用技术手段对养殖底泥展开修复。

2.4 磁性活性炭对PBDEs污染养殖底泥的原位修复

底泥孔隙水中的C_{free}是反映污染物生物有效性的关键参数^[40],也是决定污染物在生物体内累积的重要驱动力。由图6可知,随着PAC和MPAC添加比例

的升高,C_{free}及C_b均显著下降,表明PAC及MPAC对底泥中PBDEs的迁移性和生物可利用性确实有明显的降低效果。当PAC添加比例为0.75%、1.5%、3%、5%时,与未添加组(CK)相比,C_{free}及生物累积降低率分别为25%、40%、61%、62%和33%、49%、65%、68%(P<0.01),且对底泥中可能产生生态风险的四溴、五溴单体降低率较大(55%~91%),3%与5%添加比例下C_{free}及C_b并没有显著差异(P>0.05),说明3%比例的PAC添加量已基本达到其修复PBDEs污染养殖环境的最优比例,这与本课题组之前研究生物炭对养殖底泥农药有稳定效果的结论一致^[41]。对于MPAC,其添加比例为0.75%、1.5%、3%、5%时,C_{free}及C_b分别降低36%、62%、63%、64%和38%、61%、63%、63%(P<0.01),且对四溴、五溴单体降低率较大(61%~83%),仅0.75%和1.5%的MPAC添加量下C_{free}及C_b之间存在显著差异(P<0.05),MPAC修复PBDEs污染养殖环境的最优添加比例为1.5%。由此可知,当达到最适添加比例时,PAC和MPAC对养殖底泥中PBDEs的污染均有一定的修复作用,且从风险单体降低率来看,两种活性炭的修复效果基本一致。此外,MPAC的磁性回收实验表明其磁性可回收率为69%~76%,平均回收率为72%。Han等^[42]也报道了从接触了3个月的底泥中回收约77%的MPAC,与本研究结果相符合。因此在实际的现场修复过程中,考虑到MPAC较低的投加量及磁性可回收循环利用的特点,可能更适合作为PBDEs污染养殖池塘底泥的修复材料。

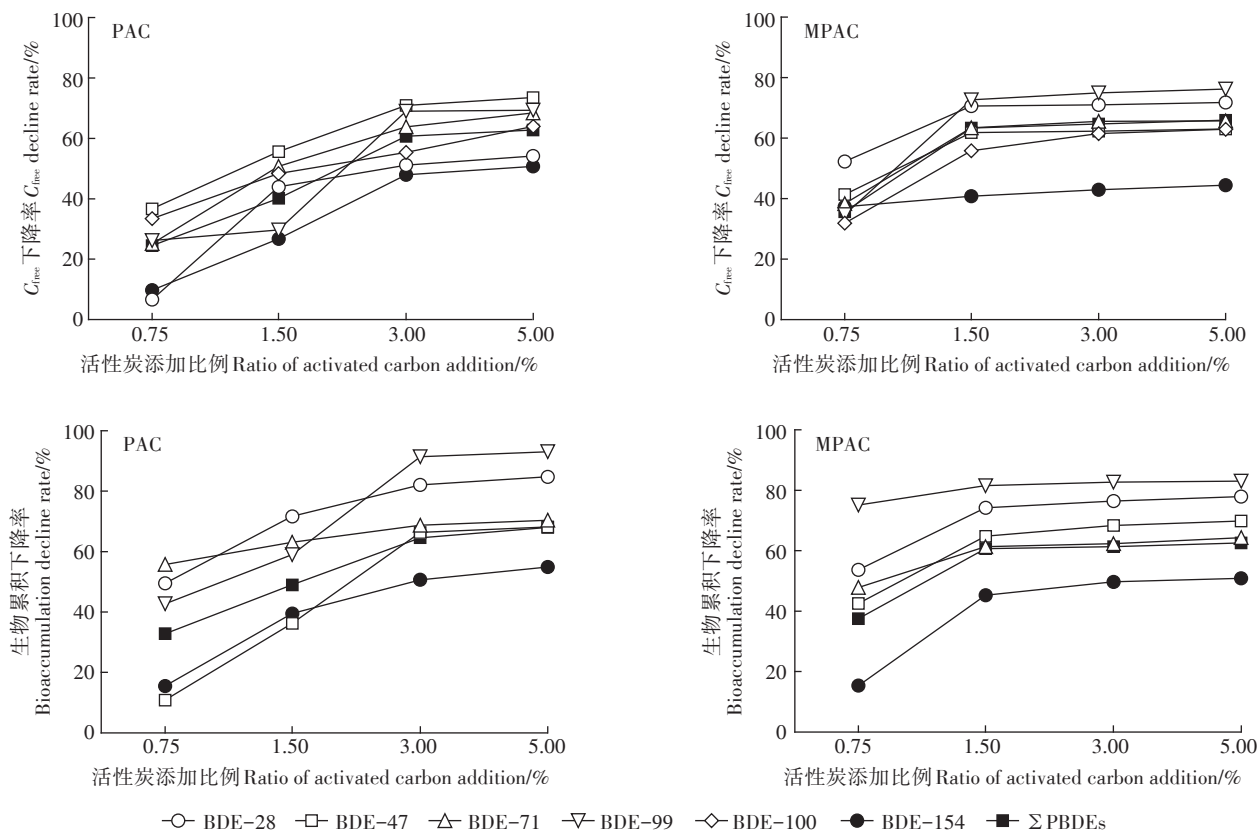


图6 不同活性炭投放比例对PBDEs生物有效性及生物累积的影响

Figure 6 Effects of different activated carbon release ratios on bioavailability and bioaccumulation of PBDEs

3 结论

(1)理化性质表明MPAC的比表面积和孔容积均略低于PAC,但平均孔径显著增加;吸附特性表明两种活性炭均能较容易地对PBDEs进行吸附,与PAC相比,MPAC虽对PBDEs的吸附速率较慢,但吸附量呈现小幅度增加。

(2)目标养殖池塘底泥及水产品体内PBDEs残留水平在国内范围中稍高,且以五溴、六溴联苯醚为主;风险评价结果表明目标养殖池塘水产品的食用风险较低,但底泥中存在较高的潜在生态风险,其中四溴、五溴联苯醚是产生风险的优势单体。

(3)PAC和MPAC均可对PBDEs污染养殖环境进行修复,尤其是对底泥中可能产生生态风险的四溴、五溴联苯醚修复效果较好,且最优投加比例分别为3%和1.5%。MPAC由于具有较低的投加量及磁性可回收循环利用的特点,可能更适合作为PBDEs污染养殖池塘底泥的修复材料。

参考文献:

- [1] Zota A R, Park J S, Wang Y Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated polybrominated diphenyl ethers, and measures of thyroid function in second trimester pregnant women in California[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(18): 7896-7905.
- [2] 江锦花, 陶亮, 陈莹曦. 浙江近海海水养殖生物体内多溴联苯醚浓度特征及风险评价[J]. 台州学院学报, 2015, 37(6): 1-7, 16. JIANG Jin-hua, TAO Liang, CHEN Ying-xi. Concentrations and risk of PBDE congeners in organisms collected from the coastal aquaculture areas in Zhejiang[J]. *Journal of Taizhou University*, 2015, 37(6): 1-7, 16.
- [3] 周明莹, 张惠珍, 夏斌, 等. 多溴联苯醚在胶州湾养殖水域含量水平与分布[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(6): 884-888. ZHOU Ming-ying, ZHANG Hui-zhen, XIA Bin, et al. Residue levels and distribution character of PBDEs in aquaculture zone of Jiaozhou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(6): 884-888.
- [4] 孟祥周. 中国南方典型食用鱼类中持久性卤代烃的浓度分布及人体暴露的初步研究[D]. 广州: 中国科学院, 2007. MENG Xiang-zhou. Persistent halogenated hydrocarbons in typical consumer fish of south China and human exposure via fish consumption

- [D]. Guangzhou: Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [5] Liu X B, Li G F, Liu Z G, et al. Water pollution characteristics and assessment of lower reaches in Haihe River basin[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2010, 2(6): 199–206.
- [6] 王瑾. PAHs在天然水体沉积物中的迁移转化及生态效应[J]. 广州化工, 2011, 39(10): 151–153.
- WANG Jin. Migration transformation and ecological effects of PAHs in the natural sediments[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2011, 39(10): 151–153.
- [7] Liu T, Zhang Z, Dong W, et al. Bioremediation of PAHs contaminated river sediment by an integrated approach with sequential injection of co-substrate and electron acceptor: Lab-scale study[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 413–421.
- [8] Zhang Z, Lo I M C, Yan D Y S, et al. An integrated bioremediation process for petroleum hydrocarbons removal and odor mitigation from contaminated marine sediment[J]. *Water Research*, 2015, 83: 21–30.
- [9] Li J Y, Shi W, Li Z, et al. Equilibrium sampling informs tissue residue and sediment remediation for pyrethroid insecticides in mariculture: A laboratory demonstration[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 639–646.
- [10] Jia H, Zhao J, Fan X, et al. Photodegradation of phenanthrene on cation-modified clays under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123–124: 43–51.
- [11] Andreottola G, Ferrarese E. Application of advanced oxidation processes and electrooxidation for the remediation of river sediments contaminated by PAHs[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2008, 43(12): 1361–1372.
- [12] Matsumoto N, Uemoto H, Saiki H. Case study of electrochemical metal removal from actual sediment, sludge, sewage and scallop organs and subsequent pH adjustment of sediment for agricultural use[J]. *Water Research*, 2007, 41(12): 2541–2550.
- [13] Taneez M, Hurel C, Mady F, et al. Capping of marine sediments with valuable industrial by-products: Evaluation of inorganic pollutants immobilization[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 714–721.
- [14] Janssen E M L, Beckingham B A. Biological responses to activated carbon amendments in sediment remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7595–7607.
- [15] Rakowska M I, Kupryianchyk D, Grotenhuis T, et al. Extraction of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons with granular activated carbon[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(2): 304–311.
- [16] 金枝, 赵广杰. 生物质活性炭纤维孔隙调控与结构表征研究进展[J]. 林业科学, 2013, 49(10): 140–148.
- JIN Zhi, ZHAO Guang-jie. Research progress of pore control and structure characterization of biomass-based activated carbon fiber[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2013, 49(10): 140–148.
- [17] 胡立鹏, 吴峰, 彭善枝, 等. 生物质活性炭的制备及应用进展[J]. 化学通报, 2016, 79(3): 205–212.
- HU Li-juan, WU Feng, PENG Shan-zhi, et al. Progress in preparation and utilization of biomass-based activated carbons[J]. *Chemistry*, 2016, 79(3): 205–212.
- [18] 林明利, 崔福义, 殷晓桃, 等. 应对突发氯苯污染的粉末炭吸附工艺实验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2011, 33(5): 132–136.
- LIN Ming-li, CUI Fu-yi, YIN Xiao-tao, et al. Analysis of powdered activated carbon adsorption process in coping with sudden pollution of chlorobenzene in raw water[J]. *Journal of Civil Architectural & Environmental Engineering*, 2011, 33(3): 132–136.
- [19] 唐艳, 胡小贞, 卢少勇. 污染底泥原位覆盖技术综述[J]. 生态学报, 2007, 26(7): 1125–1128.
- TANG Yan, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong. In situ capping technology for remediation of contaminated sediment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2007, 26(7): 1125–1128.
- [20] 王子岩, 李博文, 刘彦志, 等. 磁性粉末活性炭对微污染原水的处理效果[J]. 净水技术, 2018, 37(9): 39–47.
- WANG Zi-yan, LI Bo-wen, LIU Yan-zhi, et al. Treatment effect of magnetic powdered activated carbon (MPAC) process on micro-polluted raw water[J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(9): 39–47.
- [21] Gómez-Pastora J, Bringas E, Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 187–204.
- [22] 刘军, 杜茹男, 武一. 化学共沉淀法制备磁性活性炭及XRD分析[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2017, 33(2): 378–384.
- LIU Jun, DU Ru-nan, WU Yi. The preparation of magnetic activated carbon by chemical coprecipitation method and XRD analysis[J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2017, 33(2): 378–384.
- [23] 徐佳艳. 池塘养殖水产品体内农药和多溴联苯醚残留及基于固相微萃取技术的预测研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- XU Jia-yan. Study on residues of pesticides and polybrominated diphenyl ethers in pond aquaculture products and prediction based on solid phase microextraction[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [24] 欧陶莎, 黄华颖, 邓培雁, 等. 改性活性炭负载铁氧化物及其对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2017, 49(2): 94–101.
- OU Tao-sha, HUANG Hua-ying, DENG Pei-yan, et al. Magnetic adsorbent of activated carbon/ Fe_3O_4 magnetic composite for the adsorption of $Pb(II)$ [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 49(2): 94–101.
- [25] Chen Y Q, Yu W J, Jin L, et al. Stabilization of hydrophobic organic contaminants in sediments by natural zeolites: Bioavailability-based assessment of efficacy using equilibrium passive sampling[J]. *Journal of Soil and Sediment*, 2019, 19(12): 3898–3907.
- [26] Li J Y, Tang J Y M, Jin L, et al. Understanding bioavailability and toxicity of sediment-associated contaminants by combining passive sampling with in vitro bioassays in an urban river catchment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(12): 2888–2896.
- [27] 李娟英, 胡谦, 陈美娜, 等. 固相微萃取模拟生物法用于养殖底泥多环芳烃污染监测的研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3): 753–759.

- LI Juan-ying, HU Qian, CHEN Mei-na, et al. Application of solid-phase microextraction-based biomimetic sampling on monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of mariculture zone[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(3):753-759.
- [28] Khairy M A, Marit K, Mostafa A R, et al. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1):389-397.
- [29] 鞠婷, 葛蔚, 柴超. 胶州湾沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价[J]. *环境化学*, 2017, 36(4):839-848.
- JU Ting, GE Wei, CHAI Chao. Pollution and ecological risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in the sediments of Jiaozhou Bay[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(4):839-848.
- [30] Wang G, Peng J, Yang D, et al. Current levels, composition profiles, source identification and potentially ecological risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the surface sediments from Bohai Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(2):834-844.
- [31] Cho Y M, Ghosh U, Kennedy A J, et al. Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10):3815-23.
- [32] Hilber I, Bucheli T D, Karapanagioti H K, et al. Activated carbon amendment to remediate contaminated sediments and soils: a review [J]. *Global Nest Journal*, 2010, 12(3):305-317.
- [33] 杨宝宁. 改性活性炭吸附处理含铬电镀废水的研究[J]. *当代化工*, 2019, 48(3):488-490, 494.
- YANG Bao-ning. Study on adsorption treatment of chromium-containing electroplating wastewater by modified activated carbon[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(3):488-490, 494.
- [34] 杨胜韬, 赵连勤. 石墨烯吸附材料的制备与应用研究进展[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2014, 40(2):203-218, 321.
- YANG Sheng-tao, ZHAO Lian-qin. Advances in the preparation and applications of graphene adsorbent materials[J]. *Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition)*, 2014, 40(2):203-218, 321.
- [35] 周洪英, 王学松, 李娜, 等. 3种大型海藻对含铅废水的生物吸附研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(2):331-336.
- ZHOU Hong-ying, WANG Xue-song, LI Na, et al. A study of Pb(II) biosorption by three marine algae[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(2):331-336.
- [36] Qian L, Chen B. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(2):373-380.
- [37] 田奇昌, 唐洪波, 夏丹, 等. 长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(12):4479-4485.
- TIAN Qi-chang, TANG Hong-bo, XIA Dan, et al. Pollution characteristics and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in the surface sediments from middle reaches of the Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(12):4479-4485.
- [38] Jia F, Cui X, Wang W, et al. Using disposable solid-phase microextraction (SPME) to determine the freely dissolved concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 167(6):34-40.
- [39] Eric B, Sheryl A T, Gregg T T. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(7):563-567.
- [40] 胡霞林, 刘景富, 卢士燕, 等. 环境污染物的自由溶解态浓度与生物有效性[J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3):514-523.
- HU Xia-lin, LIU Jing-fu, LU Shi-yan, et al. Freely dissolved concentration and bioavailability of environmental pollutants[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3):514-523.
- [41] 石文瑄. 有机碳对养殖底泥中菊酯类农药生物有效性的影响研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
- SHI Wen-xuan. Research on the effect of carbonous materials on the bioavailability of sediment-associated pyrethroids[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [42] Han Z, Sani B, Akkanen J, et al. A critical evaluation of magnetic activated carbon's potential for the remediation of sediment impacted by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286:41-47.