

悬浮底泥六氯苯吸附–解吸行为研究

丁 辉¹, 李鑫钢¹, 徐世民¹, 孙贻超², 邵晓龙²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘要:为调查河流系统中六氯苯(HCB)在悬浮底泥与水体间的迁移规律,采集大沽排污河12个站位的表层沉积物样品进行吸附–解吸规律的研究。首先进行了沉积物中HCB解吸释放实验研究,结果表明:HCB释放规律符合快、慢2段1级动力学模型,快速和慢速释放部分所占的质量分率 f_1, f_2 分别为34.1%和65.9%;快速和慢速释放速率常数 k_{1d}, k_{2d} 分别为 0.125 h^{-1} 和 $8.0 \times 10^{-4}\text{ h}^{-1}$ 。进而,根据HCB解吸规律建立了水系中污染物在悬浮底泥与水体间的吸附–解吸动力学模型,经过吸附–解吸动力学分析,揭示出HCB在不同环境介质间的迁移过程。悬浮颗粒物浓度是HCB吸附–解吸时间响应的重要影响因素。悬浮底泥浓度为 $0.05\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,500 h水体中溶解相HCB浓度仍在增大,而悬浮底泥浓度为 $2.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,10 h后各相浓度变化就已经不明显。模型分析结果可解释许多文献报道同一种有机污染物吸附–解吸平衡时间从几小时到几个月的巨大差异。

关键词:六氯苯; 悬浮底泥; 吸附–解吸; 大沽排污河

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:1672–2043(2008)02–0711–05

HCB Adsorption–Desorption Behavior in Suspended Sediment

DING Hui¹, LI Xin-gang¹, XU Shi-min¹, SUN Yi-chao², SHAO Xiao-long²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Academy of Environmental Science, Tianjin 300191, China)

Abstract: In order to investigate the transport of HCB between suspended sediment and water in the water system, adsorption–desorption analysis of HCB in surface sediments from 12 different sites in Dagu Drainage River were conducted. Results showed that the release of HCB from the sediments was in agreement with the fast–slow two stage first-order kinetic model and the mass fractions of the released HCB in the fast–slow model, f_1 and f_2 , were 34.1% and 65.9%, respectively, while the rate constants of fast–slow desorption, k_{1d} and k_{2d} , were 0.125 h^{-1} and $8.0 \times 10^{-4}\text{ h}^{-1}$, respectively. The adsorption–desorption kinetic model of organic pollutants in sediment–water system was then proposed, which illuminated the transport performance of HCB in the environment. The kinetic model suggested that the concentration of suspended solid was an important factor to determine the response time in the adsorption–desorption process, and a longer equilibrium time could be expected at lower suspended solid concentrations. As the concentration of suspended solid was $0.05\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the dissolved HCB in water phase increased even after 500 hours, while as the concentration of suspended solid was $2.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, no significant change of HCB concentration could be detected in water phase after 10 hours. Therefore, the adsorption–desorption kinetic model can be used to explain why the equilibrium time of the same organic pollutants may differ from several hours to several months.

Keywords: HCB; sediment; adsorption and desorption; Dagu Drainage River

污染物进入水体后在沉积物颗粒物界面的吸附作用对其迁移、转化、归宿以及生物降解过程都会产生极其重要的影响。早期研究有机物在沉积物上的吸

收稿日期:2007–05–30

基金项目:国家“863”资助项目“典型海岸带河口生态系统重建技术与示范”(2002AA648010)

作者简介:丁 辉(1976—),男,辽宁抚顺人,博士,主要研究方向环境

化工。E-mail:yating21@eyou.com

通讯作者:徐世民 E-mail:xusm2002@163.com

附与解吸动力学规律时,是将沉积物加到含有机物污染物的水中,研究有机物在沉积物上的浓度随时间的变化规律。许多文献^[1–4]的结果都表明,这是个快速的平衡过程。但近10年来研究发现实际吸附过程可能要数天甚至数月才能达到真正的平衡。关于有机污染物在沉积物和土壤中的吸附动力学过程研究已经表明^[5]:(1)通常的固液分配系数并不是在真正的平衡条件下测定的;(2)在描述污染物的归宿和影响方面一

般将描述吸附作用的动力学过程被平衡模型代替,这还存在着诸多问题;(3)吸附动力学较为复杂,欠缺应用预测。在大多数情况下,有机污染物在天然颗粒物如河流底泥、土壤、大气气溶胶的吸收或释放过程由一个快速阶段和一个慢速阶段组成,而二者却没有明显的分界,在不同情况下,这两个阶段可能从数小时到数天。Pignatello^[6]详细讨论了有机物吸附到天然颗粒物上的慢速吸附-解吸机理,认为有机物的吸附-解吸过程是一个两段行为,开始是快速吸附-解吸行为,随后是一个慢速阶段。

海洋、河流、湖泊等水环境中,底泥/沉积物受风浪、水流侵蚀等外力作用产生悬浮,成为水体中悬浮颗粒物。富集大量持久性有机污染物的沉积底泥成为重要的释放源。毋庸置疑,悬起底泥解吸污染物同时,也发生水体中污染物的吸附过程。目前描述这种慢吸附-解吸过程的模型有颗粒孔隙扩散模型^[7]和有机质扩散模型^[8]等,这些模型多是揭示污染物在颗粒物内部的迁移机理。用来描述微观动力学过程的模型所需参数较多,难以获取,且难以实际应用到宏观河流的迁移转化模型中。本文将研究河流悬浮底泥/河水系统中疏水性有机污染物HCB的吸附-解吸机理,建立吸附-解吸动力学方程,揭示河流HCB的宏观迁移现象。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2005年4月,采用全球卫星定位系统GPS定位,采样点位于天津市南郊巨葛庄泵站到大沽排污河入渤海口之间,详见文献[9]。采用青岛海洋大学仪器厂的QNC2-2型重力抓斗式采泥器采集了12个站位的表层沉积物样品(0~20 cm),每个断面的混合样在冰箱中4℃保存。

1.2 分析测定条件

气相色谱仪Agilent 6890用于HCBs定量测定,配63Ni电子捕获检测器,DB-5毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气,流速为1 mL·min⁻¹。升温程序:柱初温80℃,恒温2 min后以10℃·min⁻¹的速率程序升温至140℃,继续以4℃·min⁻¹升温至280℃,恒温7 min;进样口和检测器温度分别为220℃和350℃。无分流进样,进样量为1 μL,进样1 min后以30 m·min⁻¹吹扫。外标法峰面积定量,多点标准校正曲线进行定量分析,相关系数($R^2=0.999$),方法的检测限(LODs)按3倍的信噪比(S/N)计算为0.08 ng·g⁻¹。

1.3 底泥中HCB解吸实验

将正己烷预处理过的0.5 g Tenax TA(2,6-二苯基对苯醚的多孔聚合物)和过80目筛的2 g冻干底泥样品置于250 mL具塞锥形瓶中,加入200 mL高纯水,并加2 mg HgCl₂抑制微生物生长,密封瓶口,然后置于水浴恒温振荡器(SHA-C型)中振荡使水土混合,振荡频率为30 r·min⁻¹,水浴温度为20℃。分别在不同时间间隔取样,将泥浆过滤,剥离出Tenax TA并取出,同时重新加入0.5 g的Tenax TA继续解吸实验。用10 mL正己烷两次萃取Tenax TA,定容1 mL,气相色谱测定正己烷中HCB浓度,累加不同间隔测定的HCB浓度值并与初始HCB浓度作比,容易得出HCB残留比。实验数据为3次平行实验的平均值,相对标准偏差低于6.5%。

2 结果与讨论

2.1 解吸动力学

描述悬浮底泥上有机污染物解吸的单段一级解吸动力学模型(1)和快、慢两段一级解吸动力学模型(2)均有报道^[10-12]。

$$S_t/S_0 = \exp(-k_1 \cdot t) \quad (1)$$

$$S_t/S_0 = f_1 \exp(-k_{1d} \cdot t) + f_2 \exp(-k_{2d} \cdot t) \quad (2)$$

式中: S_t 和 S_0 分别指在时间 t 和初始时底泥中残留的HCB含量,μg·g⁻¹; S_t/S_0 为HCB残留比,%; k_1 为一级解吸速率常数,h⁻¹; t 为时间,h; f_1 , f_2 分别指快速、慢速解吸部分所占的质量分率,%; k_1 , k_2 分别指快速、慢速解吸部分速率常数,h⁻¹。

为了研究大沽排污河底泥中具有代表性的持久性有机污染物HCB解吸过程的时间响应,取12个采样点的风干泥样,按照等质量比均匀混合,在不同温度下进行解吸实验测定其中HCB在不同时间的残留量,利用(1)、(2)分别进行实验数据的最小二乘拟合。图1为20℃混合底泥中HCB残留比及回归的拟合曲线。从图中可以明显看出,大沽排污河底泥HCB的解吸过程不能够用单段一级解吸动力学解释,而模型(2)拟合计算值和实际测定值相对偏差绝大部分在±6%之内,说明底泥中HCB的解吸符合快、慢两段一级动力学方程。得到 f_1 , f_2 分别为34.1%和65.9%; k_{1d} , k_{2d} 分别为1 253.0×10⁻⁴ h⁻¹和8.0×10⁻⁴ h⁻¹。

HCB在悬浮沉积物颗粒中的解吸行为符合快、慢速解吸两段一级动力学过程。在解吸实验过程中有快速释放和慢速释放污染物的实验现象,但这种两段不是表示解吸过程有先后,而是根据实验现象人为将

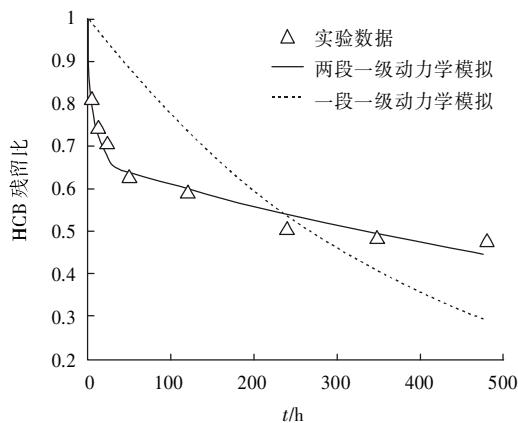


图 1 一级动力学解吸模拟

Figure 1 The simulation of first-order kinetic desorption

固相颗粒物划分为快、慢两部分解吸,也就是说,开始释放有机污染物时快、慢两部分颗粒物均在进行解吸。为理解快、慢两部分解吸,图 2 根据模型(2)绘出了 20 ℃下,大沽排污河底泥颗粒物快、慢两部分同时释放 HCB 过程。解吸释放 18 h 后,快解吸部分 HCB 释放量已达该部分 HCB 初始值的 90%,占底泥中 HCB 总量的 30%。而慢解吸部分的 HCB 解吸量仅仅释放不足其初始值的 1.5%。此外,还可以看出慢速解吸是个长期过程,到 480 h,慢解吸部分 HCB 解吸量约占总量的 20%。

2.2 吸附-解吸动力学模型建立

在水系中,设水体中溶解相有机污染物 HCB 浓度为 C_d ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),颗粒相有机污染物 HCB 浓度为 C_p ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),且 $C_p = C_{p1} + C_{p2}$,其中: C_{p1} 、 C_{p2} , 分别为快、慢颗粒相有机污染物 HCB 浓度。为了便于理解,图 3 示意描绘了溶解相和颗粒相污染物间的快、慢两段吸附-解吸机理关系。

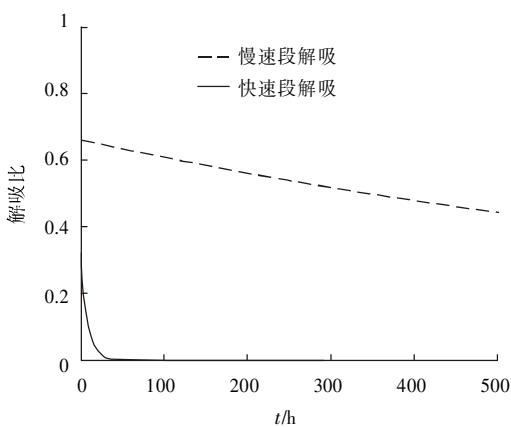


图 2 一级动力学解吸过程

Figure 2 First-order dynamic process of desorption

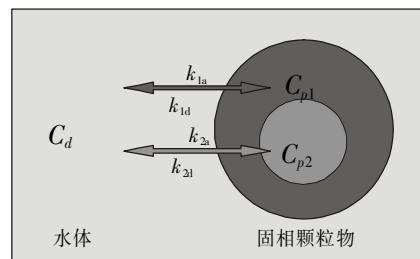


图 3 一级动力学吸附-解吸示意图

Figure 3 The diagram of first-order kinetics

快速部分颗粒相有机污染物 HCB 浓度随时间变化关系式为式(3):

$$\frac{\partial C_{p1}}{\partial t} = k_{1a}C_d - k_{1d}C_{p1} \quad (3)$$

式中: k_{1a} 为快速吸附速率常数, h^{-1} 。

同理,慢速部分颗粒相有机污染物 HCB 浓度随时间变化关系如式(4)所示:

$$\frac{\partial C_{p2}}{\partial t} = k_{2a}C_d - k_{2d}C_{p2} \quad (4)$$

式中: k_{2a} 为慢速吸附速率常数, h^{-1} 。

溶解相有机污染物浓度随时间的变化等于总颗粒相有机污染物浓度的变化,故有式(5):

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = -(\frac{\partial C_{p1}}{\partial t} + \frac{\partial C_{p2}}{\partial t}) = -(k_{1a}C_d - k_{1d}C_{p1}) - (k_{2a}C_d - k_{2d}C_{p2}) \quad (5)$$

当污染物体系达到吸附-解吸真正平衡时,各相有机污染物均不随时间变化,平衡时快速吸附-解吸部分有关系式(6):

$$\frac{\partial C_{p1}}{\partial t} = k_{1a} \cdot C_d(ep) - k_{1d} \cdot C_{p1}(ep) = 0 \quad (6)$$

$$\text{由上式得: } \frac{k_{1a}}{k_{1d}} = \frac{C_{p1}(ep)}{C_d(ep)} = k_p \cdot f_1 \cdot m \quad (7)$$

同理,平衡时慢速部分有:

$$\frac{k_{2a}}{k_{2d}} = \frac{C_{p2}(ep)}{C_d(ep)} = k_p \cdot f_2 \cdot m \quad (8)$$

式中: k_p 为平衡分配系数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$; m 为悬浮颗粒物浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); f_1 、 f_2 分别为快、慢解吸部分的质量分数, %, 且 $f_1 + f_2 = 1$ 。

将式(7)、(8)分别代入式(3)、(4)、(5),可得:

$$\frac{\partial C_{p1}}{\partial t} = k_{1d} (k_p \cdot f_1 \cdot m \cdot C_d - C_{p1}) \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_{p2}}{\partial t} = k_{2d} (k_p \cdot f_2 \cdot m \cdot C_d - C_{p2}) \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = k_{1d} (k_p \cdot f_1 \cdot m \cdot C_d - C_{p1}) - k_{2d} (k_p \cdot f_2 \cdot m \cdot C_d - C_{p2}) \quad (11)$$

2.3 吸附-解吸动力学分析

吸附-解吸方程组(9)~(11),揭示了底泥悬起后固相颗粒物上有机污染物HCB与水相HCB的解吸-吸附的交互过程。在20℃下,代入表1中HCB的参数,就可求解该方程组。初始时,假设水体中溶解相有机污染物初始浓度为 $C_d(0)=0$ 。颗粒相HCB浓度为 $C_p(0)$,并有:

$$C_p(0)=C_{p1}(0)+C_{p2}(0) \quad (12)$$

式中: $C_{p1}(0)$ 、 $C_{p2}(0)$ 分别为初始时快、慢解吸部分HCB浓度,且 $C_{p1}(0) \cdot f_1 \cdot C_p + C_{p2}(0) = f_2 \cdot C_p$;

图4为吸附-解吸动力学方程组(9)~(11)的解。由图可以看出,前10 h 溶解相HCB浓度 C_d 明显增大,10 h之后液相HCB浓度增加十分缓慢。快解吸部分HCB浓度先快速降低,然后随着时间的延长缓慢增大,100 h后浓度几乎没有明显变化。应当注意,即使是在最低($\approx 7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)时快解吸部分所释放的HCB占快解吸部分初始HCB浓度的18%,所占比例而远低于单纯解吸过程(占90%);慢解吸部分HCB浓度(C_{p2})降低幅度也较低。这说明了水相HCB又重新吸附到底泥颗粒物中了。

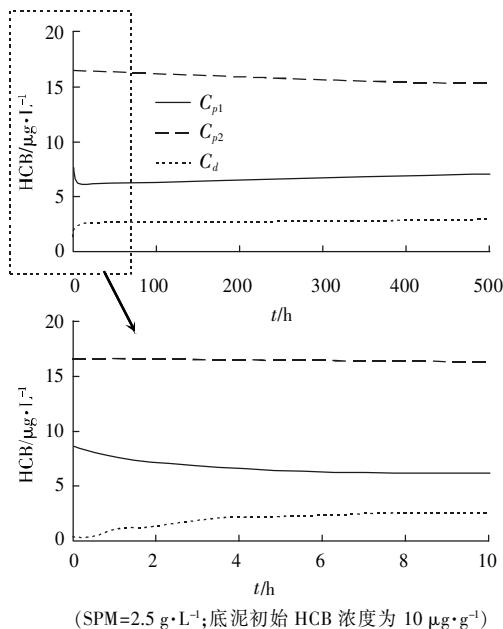


图4 一级动力学吸附-解吸过程

Figure 4 First-order dynamic process of sorption-desorption

从吸附-解吸动力学方程,得知描述HCB的吸附-解吸迁移过程除了解吸动力学速率常数和快、慢解吸部分质量分数之外,悬浮颗粒物浓度与平衡分配系数乘积(见式(9)~(11))是影响其时间响应的重要因素。图5为悬浮颗粒物浓度 $m=0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,底泥初始HCB浓度与 K_p 仍然分别取 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2.8 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比图4与图5可以得出,在 K_p 不变的条件下悬浮底泥浓度越低,吸附-解吸要达到平衡稳定的时间越长。悬浮底泥浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,500 h水体中溶解相HCB浓度仍在增大,而悬浮底泥浓度为 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,10 h后各相浓度变化就已经不明显。这一分析也可解释许多文献报道同一种有机污染物吸附-解吸平衡时间从几小时到几个月的巨大差异。

3 结论

(1)大沽排污河底泥HCB的解吸过程不能用单段一级解吸动力学解释,解吸规律符合快、慢两段一级动力学模型。

(2)建立了水系中有机污染物HCB在悬浮底泥与水体间的吸附-解吸动力学模型,揭示了污染物在不同环境介质间的迁移过程。

(3)悬浮颗粒物浓度是HCB吸附-解吸时间响应的重要影响因素。颗粒物浓度越低,吸附-解吸要达到平衡稳定的时间越长。

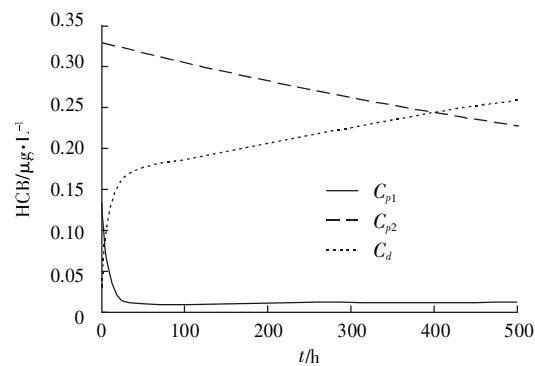


图5 一级动力学吸附-解吸过程分析

Figure 5 First-order dynamic analysis of sorption-desorption process

表1 HCB吸附-解吸动力学方程组参数

Table 1 Parameters of HCB sorption-desorption dynamic equations

$m/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$k_p/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	k_{1d}/h^{-1}	k_{2d}/h^{-1}	$f_1/\%$	$f_2/\%$	$C_p/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_d(0)/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
2.5	2.8	0.1253	8.0×10^{-4}	34.1	65.9	25	0

注: K_p 取自文献[13]。

参考文献:

- [1] Wu S C, Gachwend D M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soil[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20 (7): 717–725.
- [2] Wauchope R D, Myers R S. Adsorption–desorption kinetics of Atrozine and Linuron in freshwater–sediment aqueous slurries[J]. *Environ Qual*, 1985, 14(1): 132–136.
- [3] Bouchard D C, Lavy T L. Hexazinone adsorption–desorption studies with soil and organic adsorption[J]. *Environ Qual*, 1985, 14(2): 181–186.
- [4] Rogers R D, McFaland J C, Cross A J. Adsorption and desorption of benzene in two soils and montmorillonite clay[J]. *Environ Sci Technol*, 1980, 14(4):457–460.
- [5] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:1–11.
- [6] Pignatello J J, Huang L Q. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5,-T by photoassisted iron catalyzed hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 1993, 27 (12): 1731–1736.
- [7] Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material: 1. Intraparticle diffusion[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(7): 1237–1249.
- [8] Brusseau M L, Rao P S C. Sorption kinetics of organic chemicals. Methods, models and mechanisms[J]. *Soil Science Society of America*, 1991, 27(2): 281–302.
- [9] 丁 辉, 李鑫钢, 徐世民, 等. 大沽排污河内持久性有机氯农药的检测[J]. 天津大学学报, 2007, 40 (6): 671–676.
- DING Hui, LI Xin-gang, XU Shi-min, et al. Study on desorption of HCB in sediments from Dagu Drainage River[J]. *Journal of Tianjin University*, 2007, 40 (6): 671–676 (in Chinese).
- [10] Hulscher T ten, Vrind B A, et al. Resistant sorption of in situ chlorobenzenes and a polychlorinated biphenyl in river Rhine suspended matter [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(10): 1231–1238.
- [11] Hulscher T ten, Vrind B, Heuvel, et al. Triphasic desorption of highly resistant chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons in field contaminated sediment[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 126–132.
- [12] Kan A T, Chen W, Tomson M B. Desorption kinetics of neutral hydrophobic organic compounds from field-contaminated sediment [J]. *Environ Pollution*, 2000, 108: 81–89.
- [13] Cornelissen G, Van Noort P C M, Parsons J R, et al. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31:454–460