

2,4-二氯苯酚在太湖沉积物中的吸附/解吸行为研究

徐红霞, 吴海燕, 张景飞, 吴吉春

(南京大学水科学系, 南京 210093)

摘要:采用吸附、解吸动力学实验方法,研究了太湖沉积物对2,4-二氯苯酚(2,4-Dichlorophenol)的吸附、解吸规律,同时探讨了环境因子如温度、pH值以及离子强度等对其吸附行为的影响。结果表明,2,4-DCP在太湖沉积物中的吸附/解吸在4 h内快速达到平衡;线性等温式和Freundlich等温式都可以较好地描述太湖沉积物对2,4-DCP的吸附行为,即存在分配作用和表面吸附作用两种吸附机制;温度和离子强度的增加有利于沉积物对2,4-DCP的吸附,pH值对2,4-DCP吸附等温线的影响则不明显;2,4-DCP在贡湖沉积物中的吸附/解吸存在着明显的不可逆吸附,即吸附/解吸迟滞行为。

关键词:沉积物;2,4-二氯苯酚(2,4-DCP);吸附;解吸

中图分类号:X592 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)04-1415-06

Study on the Sorption/Desorption Behaviors of 2,4-Dichlorophenol in Tai Lake Sediments

XU Hong-xia, WU Hai-yan, ZHANG Jing-fei, WU Ji-chun

(Department of Hydrosciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In the present research, 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP), an ionizable organic contaminant priority-controlled in many countries, was selected to study their sorption/desorption properties and mechanisms in Tai Lake sediments. In addition, the effects of some environmental factors, such as temperature, pH value and ionic strength, on the sorption isotherm of 2,4-DCP were explored. All that we have done may provide some useful theoretical data for the development of remediation technologies of sediment in the organic-contaminated lakes or shallow groundwaters. Experimental results showed a rapid sorption/desorption equilibrium of 2,4-DCP in the Tai Lake sediments in 4 hours. Either linear or Freundlich sorption isotherm can describe the sorption behaviors of 2,4-DCP in Tai Lake sediments. Therefore, the possible sorption mechanisms may include partition and adsorption. Temperature and ionic strength seemed to promote the sorption of 2,4-DCP to the sediment of Gong Lake, while pH value showed negligible effects. Moreover, a lag between sorption and desorption (i.e., irreversible sorption) was observed, while the q_{\max}^{irr} is about $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Keywords: Sediment; 2,4-Dichlorophenol(2,4-DCP); sorption; desorption

有毒有机污染物的吸附/解吸行为对其在环境中的迁移与归趋过程起着十分重要的作用。化合物的吸附/解吸程度直接影响其在环境中的移动性、挥发作用、生物降解及对生物的毒性效应^[1]。就水环境而言,吸附是污染物从水体进入沉积物的一个重要作用方式,对污染物在水环境中的迁移、转化和归宿起着重要的作用^[2],许多自然过程都与吸附有关^[3,4]。解吸作用则是污染物释放出来造成二次污染的一个重要原因,

因而水体沉积物同时具有源和汇的功能^[5]。氯酚化合物作为重要的化工原料,应用范围广、生产量大,能通过多种途径排放到自然界中,且具有一定的稳定性,通过迁移其污染范围可进一步扩大^[6]。酚类化合物已成为许多国家的优先控制污染物^[7],包括2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)。

目前,关于河流、湖泊沉积物对酚类有机污染物的吸附行为方面的研究已经有很多^[8,9],但对典型有机毒物在典型湖泊的不同点位沉积物上的吸附解吸规律进行详尽研究和比较分析尚少有报道。为了深入了解2,4-DCP在水环境中的迁移转化规律、生态毒性及其生态安全,对其在水-沉积物两相之间的分配及

收稿日期:2007-11-06

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助(40502024)

作者简介:徐红霞(1984—),女,博士研究生。

通讯联系人:张景飞 E-mail:jfz@nju.edu.cn

影响因素的研究非常必要。本文以2,4-二氯苯酚为目标污染物,重点研究其在太湖沉积物中的吸附/解吸行为及主要影响因素,为预测地表水体或浅层地下水水中2,4-DCP的迁移转化规律和污染修复技术的开发提供理论依据或参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 底泥样品

分别于东太湖和贡湖采集表层沉积物(0~20 cm),弃去石块、塑料、动植物残体等杂物,运回实验室,立即测底泥的pH值、表层有机质等数据。留取足够样品,初步晾干,将半干的样品摊在塑料膜或纸上,用木棒碾碎、除杂,于阴凉通风处风干,翻动;风干后将样品用研钵捣碎研细,过80目尼龙筛,装入棕色广口瓶,室温下放于干燥阴暗处保存备用。剩余的泥样置于冰箱内留待他用。底泥的基本理化性质如表1、图1所示。

1.1.2 2,4-DCP溶液的配制和测定

称取0.1 g的2,4-DCP,配制成200 mg·L⁻¹的2,4-DCP乙醇储备液,保存于冰箱待用(4℃)。实验时逐级稀释配置成低浓度的2,4-DCP水溶液。在配制不同浓度的2,4-DCP溶液时,控制甲醇的浓度低于0.1%,以降低甲醇作为溶剂对2,4-DCP在沉积物中的吸附和解吸过程的影响。

2,4-DCP浓度的测定采用高效液相色谱法。色谱条件为:二极管阵列紫外检测器(DAD),250 mm×4.6 mm ZORBAX SB-C8反向柱,柱温25℃,流动相为甲醇:水=75:25(V/V),流速1 mL·min⁻¹,检测波长284 nm,进样量20 μL。外标法定量。

1.1.3 仪器和试剂

Coulter LS100Q激光粒度分析仪;AX205 Delta Range电子天平;2002型振荡器;TDL-40B型台式离

心机;pH211酸度计;Agilent 1100液相色谱仪。使用试剂为分析纯或色谱纯。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附/解吸动力学实验

采用振荡平衡法。称取风干样品0.4 g,设置泥水比1:20,2,4-DCP初始浓度1 mg·L⁻¹,pH7.0,离子强度0.01 mol·L⁻¹ KCl,25℃下进行吸附实验。定时取样,4 000 r·min⁻¹下离心25 min,取上清液测定2,4-DCP浓度,直至吸附达到平衡;弃去上清液进行解吸实验,定时取样,离心后测定上清液中2,4-DCP的浓度,直至解吸达到平衡。

1.2.2 吸附实验

按照上述实验设计,准确称取一系列贡湖样品0.4 g于液闪瓶中,添加2,4-DCP溶液,浓度分别为0.05、0.1、0.5、1、5、10、50和100 mg·L⁻¹。进行吸附实验,每组3个平行样。吸附达平衡后,取样离心并取上清液测定2,4-DCP浓度。同时进行空白实验。结果表明,实验过程中除了沉积物的吸附作用,其他途径的溶质损耗可以忽略不计。沉积物吸附2,4-DCP的量为溶液中溶质起始浓度和平衡浓度之差。

1.2.3 影响因素

分别设置不同的泥水比、温度、pH值和离子强度,考查这些因素对2,4-DCP在太湖沉积物上吸附效果的影响。同时对有机质含量不同的东太湖样品和贡湖样品进行了吸附性能比较。

1.2.4 连续吸附/解吸实验

准确称取一系列0.4 g贡湖样品,按照1.2.1的实验方法进行吸附实验。每组3个平行样。吸附平衡后,分析上清液2,4-DCP的浓度,然后用蒸馏水替换上清液进行解吸。一次吸附后连续多次进行解吸直至上清液中2,4-DCP的浓度极低;重新添加一系列浓度的2,4-DCP溶液进行下一轮吸附/解吸实验,直至吸附达饱和,解吸变为完全可逆为止。计算各步吸附的

表1 沉积物理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of sediments

采样点	pH	TP/mg·kg ⁻¹	OP/mg·kg ⁻¹	IP/mg·kg ⁻¹	Fe/Al-P/mg·kg ⁻¹	Ca-P/mg·kg ⁻¹	表层有机质/g·kg ⁻¹	CEC/meq·100 g ⁻¹			
贡湖	7.15	619.4	144.5	453.7	221.10	228.1	18.0	16.8			
东太湖	7.48	694.1	287.6	395.3	215.51	223.3	29.0	14.4			
矿物种类和含量/%											
采样点	Si	Ka	Xi	Fa	Ji	总量	Yi/Me	Yi	Ca	Lv	总量
贡湖	53.9	2.2	17.5	0.2	0.5	74.3	20.3	1.8	2.5	2.1	26.7
东太湖	51.6	1.7	9.7	0.1	1.0	64.1	25.8	3.8	3.1	3.8	35.9

注:Si:石英,Ka:钾长石,Xi:斜长石,Fa:方解石,Ji:角闪石,Me:蒙脱石,Yi:伊利石,Ca:高岭石,Lv:绿泥石。

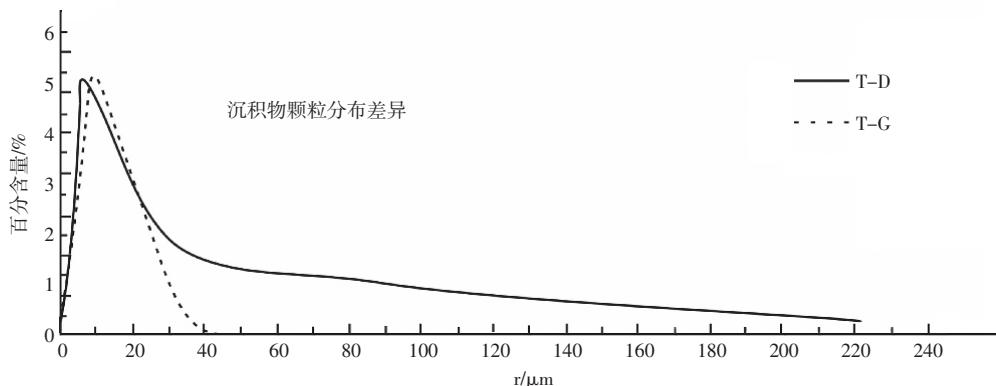


图1 贡湖和东太湖沉积物颗粒分布的差异

Figure 1 Difference in distribution of Gonghu and Eastern Taihu sediments

不可逆吸附量及最大不可逆吸附量。

2 结果与讨论

2.1 2,4-DCP 的吸附/解吸动力学

图2为1 mg·L⁻¹的2,4-DCP在贡湖和东太湖底泥中的吸附动力学结果。两种底泥对2,4-DCP的吸附均在3 h左右基本达到了平衡。为了保证实验结果的可靠性,以4 h作为吸附平衡时间。在2 h左右解吸已经基本达到平衡。同样,为了保证实验结果的可靠性,仍以4 h作为解吸平衡时间。

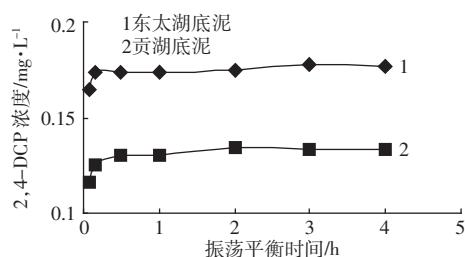


图2 太湖底泥对2,4-DCP的吸附动力学曲线

Figure 2 Sorption kinetics curve of 2,4-DCP on Taihu sediments

2.2 2,4-DCP 的吸附等温线

图3至图6为不同条件下2,4-DCP在贡湖和东太湖底泥中的吸附等温线。从图中可以看出,用线性模型和Freundlich模型都能较好地反应吸附质的吸附情况(相关系数 $r^2>0.85$)。吸附等温线能较好地符合Freundlich方程,说明该沉积物具有不均匀的外表。一般来说,吸附作用包括表面吸附和分配作用^[10]。沉积物中的表面吸附点位存在能量上的非均质性,有机化合物总是先占据能量最高的吸附点位,然后再依次占据能量较低的吸附点位。随着越来越多的表面吸附点位被占据,分配作用在总吸附中所占的比例逐渐

增大,所以随溶液相溶质平衡浓度的升高,吸附等温线的线性增强。前述的底泥基本理化参数显示,东太湖沉积物的表层有机质含量明显高于贡湖沉积物,而图3和图4表明前者对2,4-DCP的吸附量要明显高于后者。这说明底泥对2,4-DCP的吸附程度与其有机质含量呈正相关,这进一步表明分配作用只是太湖底泥吸附2,4-DCP的方式之一,此外还存在表面吸附作用,2,4-DCP在沉积物上的吸附由这两种吸附机制共同决定。

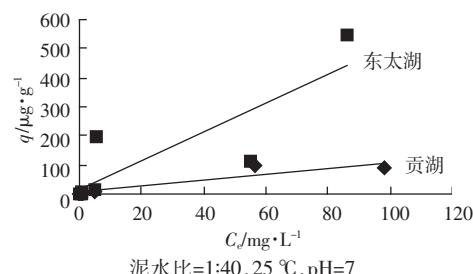


图3 2,4-DCP的线性吸附等温线

Figure 3 Sorption isotherms of 2,4-DCP on Gonghu and Eastern Taihu sediments under partition function

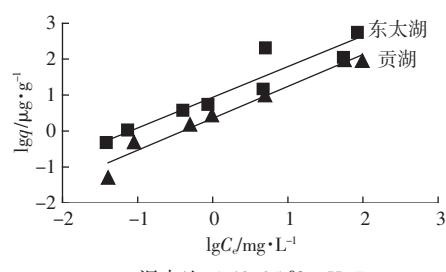


图4 2,4-DCP的Freundlich吸附等温线

Figure 4 Sorption isotherms of 2,4-DCP on Gonghu and Eastern Taihu sediments under adsorption function

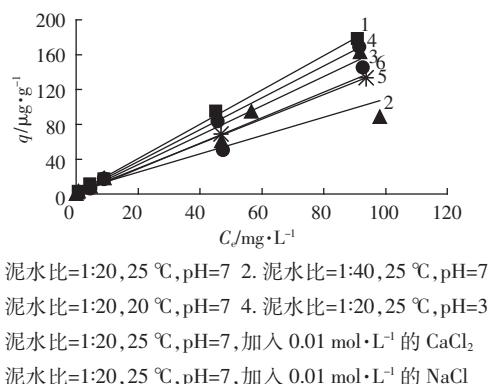


图5 2,4-DCP在贡湖底泥中的线性吸附等温线

Figure 5 Sorption isotherms of 2,4-DCP on Gonghu sediments under partition function

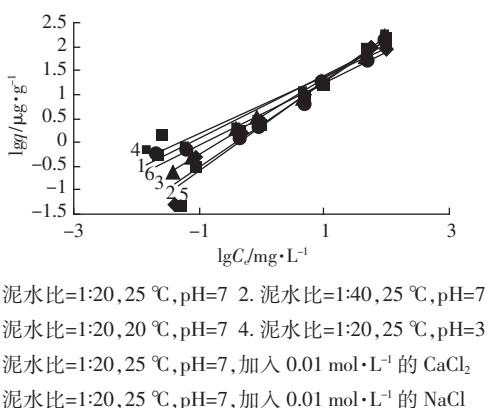


图6 2,4-DCP在贡湖底泥中的Freundlich吸附等温线

Figure 6 Sorption isotherms of 2,4-DCP on Gonghu sediments under adsorption function

对不同条件下太湖底泥对2,4-DCP的吸附等温线(图5、图6)以及相应的拟合方程(表2)进行对比分析,可以看出,不同沉积物浓度下的吸附曲线走势相同,随着泥水比的增加,沉积物对2,4-DCP的吸附量增加。随着温度升高,吸附系数 K_d 值增大。有机污染物通过分配作用和吸附作用从液相进入到固相。分配和吸附都是放热反应,分配作用实际上是有机污染物向沉积物有机质的溶解作用,其放热较小,而吸附则依据作用力不同又可分为物理吸附和化学吸附两种方式。物理吸附靠的是吸附剂和吸附质分子间的范德华力,吸附没有选择性,吸附热较小,并且吸附受温度影响较小,而化学吸附则依靠的是吸附剂和吸附质分子间的化学键力,吸附热近似于化学反应热。2,4-DCP分子具有极性,在水中有弱电离行为,以离子形态存在的2,4-DCP可以通过静电引力的形式与沉积物固相有机质和矿物发生化学吸附,同时2,4-

DCP还可以通过氢键的形式与沉积物颗粒发生作用,因而化学吸附在2,4-DCP的总吸附量中占有相当的比例。当温度升高时,会带来两方面的影响。一方面温度升高会使物理吸附减弱,使吸附量降低,另一方面,温度升高会增大化学吸附量。本研究中25℃时2,4-DCP的吸附量大于20℃时的吸附量,说明后一因素的影响是决定性的,即除了分配作用以外,沉积物对2,4-DCP的表面吸附作用以化学吸附为主。

从图5、6中可以明显看出pH值对沉积物的吸附性能影响很小。究其原因,2,4-DCP以分子态和离子态两种形态被沉积物固相吸附,这两种形态与沉积物的亲合力不同,分子态较之离子态易被吸附。虽然加入的溶液pH不同,但沉积物对溶液pH有较强的缓冲作用,其中的一些酸性物质和碱性物质会与溶液中的酸碱发生中和作用,使得在达到吸附平衡时溶液的pH会趋于中和,因而实际表现出 K_d 值的变化较小。 K_d 值的变化幅度与沉积物的酸碱性有关。

比较不同离子强度下的吸附等温线,结果显示随着离子强度的增大,2,4-DCP在沉积物中的吸附量明显减小,但吸附等温线仍然呈现直线状。这说明增加离子强度并不会改变其吸附的机理,仅对吸附程度有影响,即离子强度的增加导致2,4-DCP的迁移性增强。

2.3 2,4-DCP的连续吸附/解吸

2,4-DCP在贡湖沉积物中的连续吸附/解吸结果见图7和表3。实验结果表明,2,4-DCP的解吸过程并非吸附过程的逆反应,存在解吸迟滞现象(不可逆吸附)。因此,可以把2,4-DCP在沉积物中的总吸附量 q^{total} 分为两部分:可逆吸附量 q^{rev} 和不可逆吸附量 q^{irr} , $q^{\text{total}}=q^{\text{rev}}+q^{\text{irr}}$ 。其中, q^{rev} 是在固相与液相间进行可逆分配的部分; q^{irr} 是指在解吸过程中,不按线性等温线参与分配过程的部分。 q^{irr} 可通过作图的方法求得,如图8所示,各解吸曲线线性外推至Y轴,在Y轴上的截距便是 q^{irr} 。因此,贡湖沉积物的3次 q^{irr} 分别为3.387、

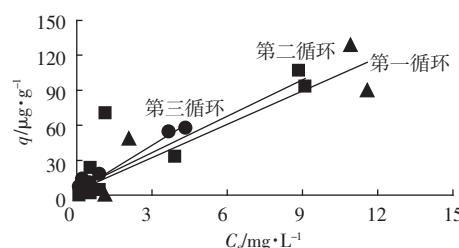


图7 循环解吸等温线图

Figure 7 Desorption isotherm for the three cycles

表 2 2,4-DCP 的吸附等温线方程

Table 2 Sorption equations of 2,4-DCP

吸附等温线/底泥	线性模型	r^2	Freundlich模型	r^2
1 贡湖	$q=1.9669C_e+1.4674$	0.9988	$q=0.6555C_e+0.7502$	0.9525
2 贡湖	$q=1.0479C_e+4.2788$	0.8798	$q=0.8908C_e+0.3543$	0.9642
3 贡湖	$q=1.6858C_e-0.2822$	0.9819	$q=0.79C_e+0.5353$	0.9931
4 贡湖	$q=1.8248C_e+0.9417$	0.9998	$q=0.601C_e+0.7721$	0.9144
5 贡湖	$q=1.4077C_e+1.5625$	0.9991	$q=0.9391C_e+0.3311$	0.9734
6 贡湖	$q=1.4717C_e-0.5612$	0.9723	$q=0.6593C_e+0.5805$	0.9388
7 东太湖	$q=4.9465C_e+15.857$	0.7283	$q=0.8521C_e+0.9336$	0.8958

表 3 2,4-DCP 的吸附/解吸等温线方程

Table 3 Sorption/desorption equations of 2,4-DCP

连续吸附/解吸	吸附等温线		解吸等温线	
	线性方程	r^2	线性方程	r^2
I	$q = 3.1818C_e - 7.4934$	0.9782	$q = 9.5317C_e + 3.387$	0.8705
II	$q = 2.6293C_e - 0.1556$	0.9993	$q = 10.373C_e + 5.392$	0.7797
III	$q = 3.0472C_e + 2.5624$	0.995	$q = 13.222C_e + 3.229$	0.9614

5.392、3.229 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 由于 3 次解吸的 q^{irr} 相差不大, 故取平均值为 4.002 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 可以认为这就是 q_{\max}^{irr} 。

Kan 等认为非可逆吸附的解吸本身就不是吸附的反过程^[11,12]。当有机物与土壤、沉积物或其他环境样品相互作用时, 有机污染物首先占据不可逆吸附的位置上。只有这些位置被完全占领后, 吸附和解吸过程才有可能变为可逆的。这些特殊的位置具有较高的吸附能, 对有机污染物分子的亲和力较强。沉积物对有机污染物的吸附作用力包括物理吸附和化学吸附, 沉积物中的有机质可以使沉积物形成复杂的孔隙结构, 这些孔隙结构具有快速吸附的外表面和缓慢交换的内表面。有机污染物从液相进入沉积物固相, 可以通过物理吸附也可以通过化学吸附, 可以吸附在外表面, 也可以吸附在内表面。可以认为, 在沉积物中同时存在着可逆吸附室和不可逆吸附室, 污染物在两室中的吸附机制是不同的。解吸只发生在可逆吸附室中, 进入不可逆吸附室的污染物相对具有一定的惰性, 表现为热力学上的不可逆过程。就作用力来看, 可逆吸附多是由物理吸附产生的, 吸附力较弱, 表现为热力学上的不稳定性, 当条件变化时, 吸附在固相中的污染物能解吸进入液相中, 成为吸附的可逆过程。而不可逆吸附主要是由化学吸附力引起的, 即吸附到固相的化合物发生了物理化学的重排, 如通过范德华力和氢键等化学键的作用与沉积物颗粒中的有机胶体形成了有机复合物, 从而与沉积物颗粒紧密结合, 难以解吸到液相中。由于一定量的沉积物化学吸附的位点数是一定的, 所以其存在着最大不可逆吸附量, 当所

有的不可逆吸附位点均被占据后, 化学吸附便不再发生, 不可逆吸附室达到饱和。

不可逆吸附现象的存在表明沉积物对水体有机污染物有一定的固定能力, 某种程度上可看作水体对污染物的自净作用, 如果不可逆吸附的这部分污染物是生物不可利用的话, 则其生态危害将比预期的要小, 对此还需作进一步的研究。

3 结论

(1) 2,4-DCP 在太湖沉积物中的吸附/解吸在 4 h 内基本达到平衡。

(2) 不同泥水比下, 线性等温式和 Freundlich 等温式都可以较好地描述太湖沉积物对 2,4-DCP 的吸附行为, 即存在分配作用(partition)和表面吸附作用(adsorption)两种吸附机制。

(3) 温度、离子强度和有机质含量的增加都会使太湖沉积物对 2,4-DCP 吸附量的增加。pH 值对吸附的影响可以忽略。

(4) 2,4-DCP 在贡湖沉积物中的吸附/解吸存在着不可逆吸附现象, 即吸附/解吸迟滞行为, 最大不可逆吸附量 q_{\max}^{irr} 约为 4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Joner E J, Jonansen A, Loibner A P, et al. Rhizosphere effects on microbial community structure and dissipation and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in spiked soil[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35 (13): 2773–11.
- [2] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 9.

- JIN Xiang-can. Polluted Sediment Chemistry[M]. Beijing: China Environmental Science Publishing Company, 1992. 9.
- [3] Baehr A L. Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning [J]. *Water Resour Res*, 1987, 23(10): 1926-1938.
- [4] Bagley D M, Gossett J M. Tetrachloroethene transformation to trichloroethene and cis-1, 2-dichloroethene by sulfite-reducing enrichment cultures[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1990, 56 (8): 2 511-2 516.
- [5] Looser R, Froescheis O, et al. The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part 11: organochlorine pesticides in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California)[J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 661-670.
- [6] 赵天, 关晓梅, 杨春生. 水体污染物的种类、来源及对人体的危害[J]. 黑龙江水利科技, 2004, 2: 99-100.
ZHAO Tian, GUAN Xiao-mei, YANG Chun-sheng. The variety, sources and damages to human of pollutant in water[J]. *Heilongjiang Science and Technology of Water Conservancy*, 2004, 2: 99-100.
- [7] 周文敏, 傅得黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物名单. 中国环境监测, 1990, 6(4):1.
ZHOU Wen-min, FU De-qian, SUN Zong-guang. List of preferred controlled pollutant in water [J]. *Environmental Monitoring in China*, 1990, 6(4):1.
- [8] 李铁, 叶常明. 酚类化合物在水体颗粒物上的吸附实验[J]. 环境化学, 1997, 16(3): 227-232.
LI Tie, YE Chang-ming. Experimental research of adsorption of phenolic compounds on suspended particulates in water[J]. *Environmental Chemistry*, 1997, 16(3): 227-232.
- [9] 朱利中, 徐霞, 等. 西湖底泥对水中苯胺、苯酚的吸附性能及机理[J]. 环境科学, 2000, 21(2):28-31.
ZHU Li-zhong, XU Xia, et al. Adsorption and partition of aniline and phenol on West Lake's sediments[J]. *Environmental Science*, 2000, 21 (2):28-31.
- [10] Nzengung V A, Wampler J M. Organic cosolvent effects on sorption equilibrium of hydrophobic organic chemicals by organoclays [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30 (1) : 89-96.
- [11] Kan A T, Fu G M, Hunter M A, et al. Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and Surrogate sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(8): 2 176-2 185.
- [12] Kan A T, Fu G. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(7): 892-902.