

几种酚类化合物在黄河水体沉积物上 吸附行为的实验研究

何 江, 关 伟, 李桂海, 米 娜, 薛红喜, 田慧娟, 吕昌伟, 高兴东

(内蒙古大学生命科学学院生态与环境科学系, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘 要:采用现场采集河底表层沉积物及室内分析的方法,研究了邻硝基苯酚、对硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二氯苯酚、五氯酚等酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附行为。结果表明,邻硝基苯酚等酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附量随 pH 值的增大而减小;随着离子强度的增加,对硝基苯酚和邻硝基苯酚在黄河水体沉积物上的吸附量增加;沉积物的有机质含量是影响酚类化合物吸附量大小的一个重要因素,即溶解分配过程在黄河水体沉积物吸附酚类化合物中起重要作用;当表面活性剂 SDBS 存在时,酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附以分配作用为主,SDBS 在所测定的浓度范围内(小于 CMC),酚类化合物的沉积物-水分配系数均增大,分配系数的增大倍数与它们的辛醇-水分配系数 K_{ow} 成正相关。

关键词:黄河; 沉积物; 酚类化合物; SDBS; 吸附

中图分类号:X522 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0480-06

Adsorptive Behaviors of Phenolic Compounds in Sediments of the Yellow River

HE Jiang, GUAN Wei, LI Gui-hai, MI Na, XUE Hong-xi, TIAN Hui-juan, LU Chang-wei, GAO Xing-dong
(Department of Ecology and Environmental Science, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Phenolic compounds, as chemically raw materials and key pollutants, have drawn more and more attention, because they may have potentially ecological risks and do harm to human health further through food chains. Due to its adsorptive behavior, sediment may have an obvious effects on phenolic compound's migration in water body based upon the recent researches. It is well documented that Baotou section of the Yellow River is a representative as the ultimate receiving body of industrial sewage, therefore, it is necessary and important that studying the contamination of phenolic compounds in the Baotou section of the Yellow River be urgent. In this paper, o-nitrophenol, p-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol were chosen as target compounds. Taking the sediments from the clear reach in the Baotou Section of the Yellow River as the adsorbent, and the solutions containing the above-mentioned five phenolic compounds as the adsorbates, we tested the adsorption and affecting factors. According to the results, the adsorbability of each phenolic compounds were influenced by pH, ionic strength, and organic content and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) in the sediments studied. The adsorption capacity of each phenolic compound decreased with increasing pH ranging from 2 to 12. Taking NaCl as electrolyte, the adsorption capacity of o-nitrophenol and p-nitrophenol increased obviously with elevated ionic strength when pH at 7.3, while 2,4-dichlorophenol when pH at 11.3. However, the adsorption capacity of 2,4-dichlorophenol increased little when pH at 7.3. The adsorption capacity decreased after removing organic matter, indicating that the dissolving and partitioning process in the sediment is significant. The main way of adsorption was partition process, and the distribution coefficients of sediment-water became larger after adding SDBS which may reinforce the adsorption when the initial concentrations below the surfactant CMCs for SDBS and the adsorption capacity was directly relative to the distribution coefficient between capryl alcohol and water, respectively

Keywords:Yellow River; sediments; phenolic compounds; SDBS; adsorptive

收稿日期:2004-09-06

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(200308020104);内蒙古人才开发基金和内蒙古自治区“111 工程”基金资助项目

作者简介:何 江(1958—),男,教授,博士生导师,主要从事环境地球化学和污染生态学的教学与科研工作。E-mail:ndjhe@imu.edu.cn

研究表明^[1-3],沉积物的吸附作用对有机污染物的迁移转化及生物生态效应均有很大影响。酚类化合物作为有机化学工业的基本原料,是环境中的一类主要污染物^[3]。黄河包头段是工业污染严重的典型河段,酚类有机污染物是其水体中常见的污染物。本文选取几种酚类化合物,探讨了它们在不同环境因子影响下在黄河水体沉积物上的吸附行为,以期为黄河水体有机污染的防治提供科学依据,并为黄河水体中有机污染物的迁移转化规律研究积累基础资料。

1 研究方法

1.1 实验样品及仪器

1.1.1 样品的采集及制备

表层沉积物采自黄河包头段上游相对清洁河段(采样深度为10 cm)。现场采集的样品装入聚乙烯塑料袋,在实验室于低温(<60℃)下干燥,筛取<63 μm的部分备用。

1.1.2 仪器及试剂

HZQ-C 空气浴型恒温调速振荡器;20PR-520 型高速自动离心机;Agilent1100 型高效液相色谱仪,配可变波长紫外检测器和 HP 化学工作站。SDBS 为化学纯;邻硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、对硝基苯酚、2,4-二氯苯酚、五氯酚等均为分析纯;水为去离子水。

1.2 HPLC 分析条件

色谱操作条件: Spherex C₁₈ 色谱柱(5 μm, 4.6 mm×250 mm),乙腈:乙醚:二次水=12:10:78(体积比)配制成含 50 mmol·L⁻¹ 乙酸-乙酸钠缓冲液(pH6.0)的混合溶液作流动相,流速 1.0 mL·min⁻¹,检测波长 250 nm,进样量 25 μL。

1.3 实验方法

1.3.1 pH 值对酚类化合物吸附的影响

五氯酚的初始浓度为 50 μmol·L⁻¹,其他几种酚类化合物的初始浓度均为 50 mg·L⁻¹,调节溶液 pH 值在设定的范围内。实验在 25℃±0.5℃的条件下进行。

1.3.2 离子强度对酚类化合物吸附的影响

酚类化合物的初始浓度与 1.3.1(pH 值对酚类化合物吸附的影响)实验相同,实验在 25℃±0.5℃、pH7.3 的条件下进行。

1.3.3 有机质对酚类化合物吸附的影响

按照文献方法[4]将沉积物中的有机质去除,酚类化合物的初始浓度与 1.3.1 实验相同,实验在 25℃±0.5℃、pH7.0 的条件下进行。

1.3.4 表面活性剂对酚类化合物吸附的影响

酚类化合物的初始浓度与 1.3.1 实验相同,SDBS 浓度分别为 0、100 和 200 mg·L⁻¹。表面活性剂在实际水环境中的浓度通常比较低(小于 CMC),因此,实验中 SDBS 的浓度小于它的 CMC。实验在 25℃±0.5℃、pH7.0 的条件下进行。

1.3.5 基本操作方法

以上实验中,均精确称取 0.100 0 g±0.000 5 g 沉积物吸附剂样品于 100 mL 磨口锥形瓶中,加入已知浓度的酚类化合物溶液 50 mL,加塞密封后,于 25℃±0.5℃下恒温振荡 12 h,振荡后静置 1h,取液相 3 600 r·min⁻¹ 离心分离,上清液用 0.45 μm 微滤膜过滤,分析溶液中酚类化合物浓度。根据起始浓度和平衡浓度之差并且扣除空白,计算有机物在沉积物上的吸附量。吸附过程中,有机物的挥发、光解和微生物降解均可以忽略。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对酚类化合物吸附的影响

在实验的 pH 范围内,5 种酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附量随 pH 值的变化情况见图 1。结果表明,5 种酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附受体 pH 值的影响较大,吸附量随 pH 值的增大而减小,表明酸性条件下更有利于黄河沉积物对五种酚类化合物的吸附。

酚类化合物是一类弱酸性化合物,由于这类化合物在实验的 pH 范围内都能发生部分离子化,水溶液中存在着离子和非离子两种形态。当体系 pH 值增加时,酚类化合物电离为阴离子增多,它们与同样带负电的沉积物胶体间的排斥将增大,酚类化合物在沉积物上的吸附减弱。此外,当 pH 值降低时,溶液中[H⁺]增加,5 种酚类化合物的非离子形态所占的比例相对增大,而非离子形态的对硝基苯酚具有疏水性,从而

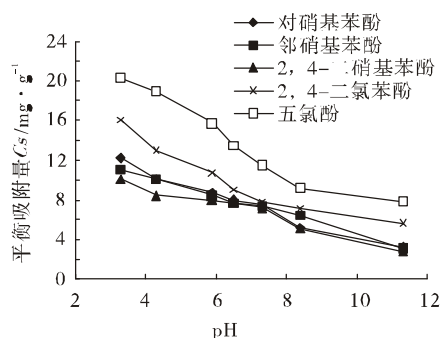


图1 pH 值对黄河沉积物吸附五种酚类化合物的影响

Figure 1 Effects of pH on adsorption of phenolic compounds in sediment

增加了对硝基苯酚的憎水吸附^[5,9]。

2.2 离子强度对酚类化合物吸附的影响

图2为以NaCl为电解质(体系pH7.3),不同离子强度对对硝基苯酚和邻硝基苯酚吸附的影响。可以看出,随着离子强度的增加,对硝基苯酚和邻硝基苯酚在黄河水体沉积物上的吸附量均增加,这可能主要归结于它们在界面上的静电作用及憎水效应。当固/液接触时,由于静电作用,在表面形成双电层结构,随着离子强度的增加,双电子层的厚度被压缩,这就使得溶质更加接近颗粒物的表面,相互吸引作用更加明显,导致对硝基苯酚和邻硝基苯酚的吸附在高离子强度时明显增加^[6]。另外,离子强度的增加,对硝基苯酚和邻硝基苯酚的憎水效应加强,有利于从溶液向沉积物表面迁移。图3是2,4-二氯苯酚在pH分别为7.3和11.3,所加入的NaCl为0、0.05 mol·L⁻¹情况下的吸附等温线。结果表明,pH值较高(pH11.3)时,离子强

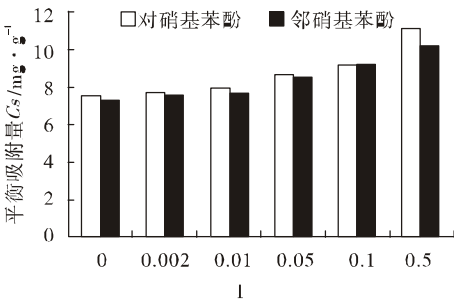


图2 离子强度对黄河沉积物吸附对硝基苯酚和邻硝基苯酚的影响

Figure 2 Effects of ion strength on sorption of p-nitrophenol and o-nitrophenol

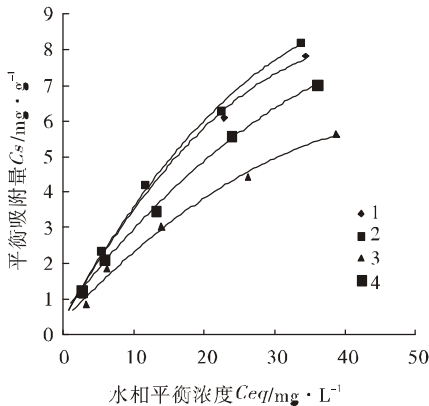


图3 不同pH和离子强度时2,4-二氯苯酚的吸附等温线

Figure 3 Adsorptive isotherm curve of 2,4-dichlorophenol in each ionic strength and pH

(1:pH=7.3 NaCl=0 mol·L⁻¹, 2:pH=7.3 NaCl=0.05 mol·L⁻¹, 3:pH=11.3 NaCl=0 mol·L⁻¹, 4:pH=11.3 NaCl=0.05 mol·L⁻¹)

度对2,4-二氯苯酚的吸附影响比较明显,随着离子强度的增大,2,4-二氯苯酚的吸附量显著增大;而当pH值较低(pH7.3)时,随着离子强度的增大,2,4-二氯苯酚的吸附量增加微弱。

2.3 有机质对酚类化合物吸附的影响

已有的研究表明^[7],沉积物或土壤对有机污染物的吸附机理主要有分配作用(partition)和表面吸附(adsorption)。沉积物中的有机质对有机污染物的吸附是溶解分配作用的结果,有机污染物的分配作用主要通过分子力,将溶质分配到沉积物的有机质中去,类似于有机化合物分配到水相和有机溶剂相中去。

实验结果表明,沉积物中的有机质去除后,五氯酚等4种酚类化合物在沉积物上的吸附量减小(参见表1,图4~7)。这是因为沉积物对疏水性有机污染物的吸附能力主要与沉积物有机质的含量和组成有关,有机质含量降低,吸附容量变小,有机污染物更易达到吸附饱和,所以,沉积物的有机质含量是影响酚类化合物吸附量大小的一个重要因素,即溶解分配过程在黄河水体沉积物吸附酚类化合物中起重要作用。另外,从图4~7可以看出,沉积物有机质的去除对五氯酚和2,4-二氯苯酚的吸附量影响比较大,说明溶解分配作用在黄河水体沉积物对五氯酚和2,4-二氯苯酚的吸附过程中占主导地位。

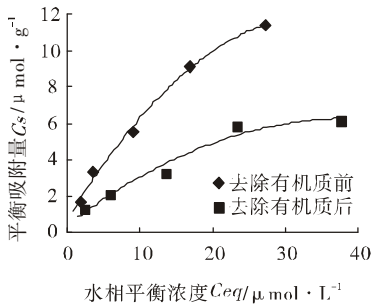


图4 去除有机质前后五氯苯酚的吸附等温线

Figure 4 The sorption isotherms of pentachlorophenol in the sediment with and without organic matters

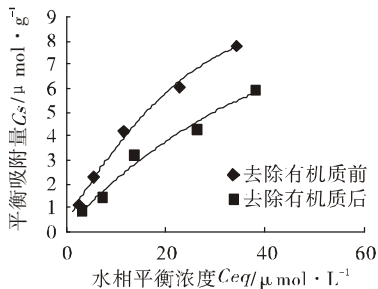


图5 去除有机质前后2,4-二氯苯酚的吸附等温线

Figure 5 The sorption isotherms of 2,4-dichlorophenol in the sediment with and without organic matters

表 1 沉积物去除有机质前后酚类化合物的 Freundlish 拟合方程和吸附常数

去除有机质	五氯酚		2,4-二氯苯酚		对硝基苯酚		2,4-二硝基苯酚	
	Freundlish 方程	K	Freundlish 方程	K	Freundlish 方程	K	Freundlish 方程	K
前	$Q=1.204C^{0.700}$	1.204	$Q=0.614C^{0.738}$	0.614	$Q=0.449C^{0.810}$	0.449	$Q=0.278C^{0.954}$	0.278
后	$Q=0.725C^{0.607}$	0.725	$Q=0.339C^{0.792}$	0.339	$Q=0.344C^{0.829}$	0.344	$Q=0.228C^{0.988}$	0.228

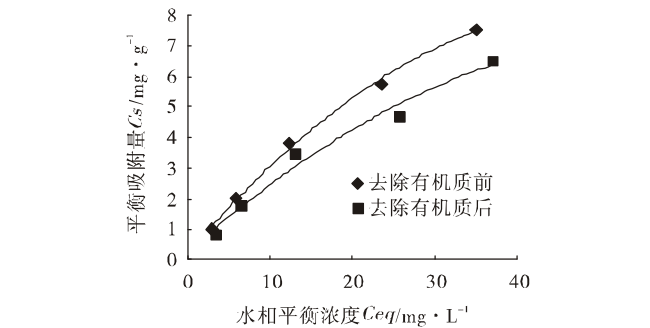


图 6 去除有机质前后对硝基苯酚的吸附等温线
Figure 6 The sorption isotherms of p-nitrophenol in the sediment with and without organic matters

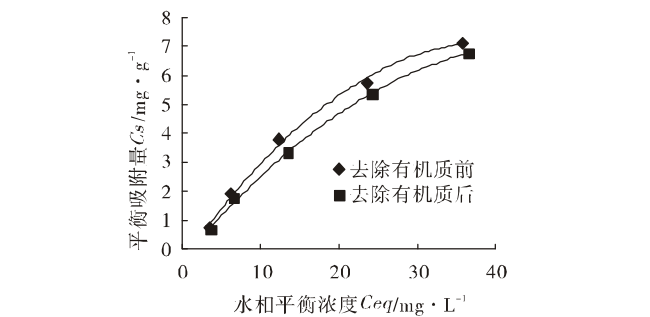


图 7 去除有机质前后 2,4-二硝基苯酚的吸附等温线
Figure 7 The sorption isotherms of 2,4-nitrophenol in the sediment with and without organic matters

2.4 表面活性剂 SDBS 对酚类化合物吸附的影响

由表 2 和图 8—11 可知,实验所选的邻硝基苯酚等 4 种酚类化合物在黄河水/沉积物体系中吸附均能较好地符合 Freundlish 等温式。

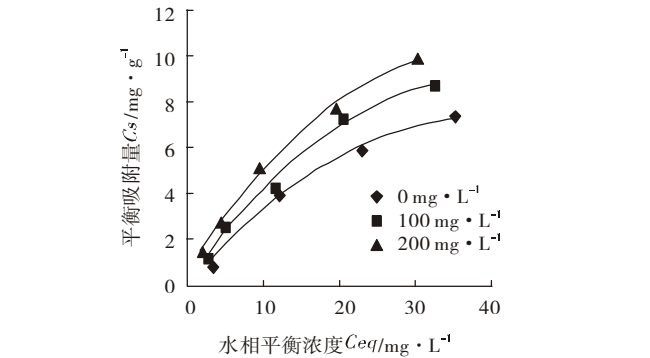


图 8 不同浓度 SDBS 下邻硝基苯酚的吸附等温线
Figure 8 The sorption isotherms of o-nitrophenol in SDBS solutions with different concentrations

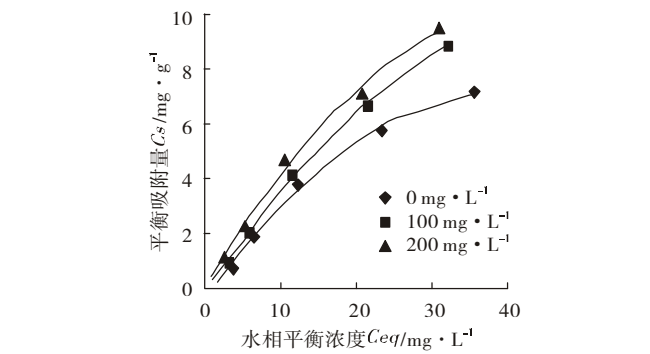


图 9 不同浓度 SDBS 下 2,4-二硝基苯酚的吸附等温线
Figure 9 The sorption isotherms of 2,4-dinitrophenol in SDBS solutions with different concentrations

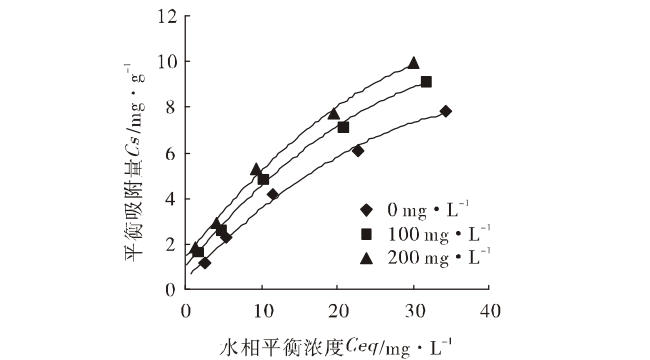


图 10 不同浓度 SDBS 下 2,4-二氯苯酚的吸附等温线
Figure 10 The sorption isotherms of 2,4-dichlorophenol in SDBS solutions with different concentrations

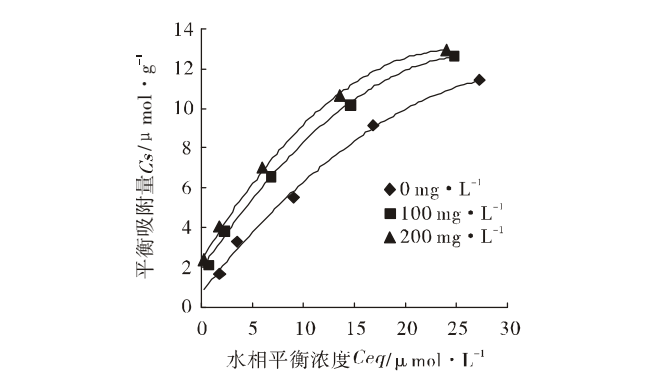


图 11 不同浓度 SDBS 下五氯苯酚的吸附等温线
Figure 11 The sorption isotherms of pentachlorophenol in SDBS solutions with different concentrations

表 2 不同浓度 SDBS 存在下有机物的等温吸附方程

Table 2 The sorption isotherm equations of organic compounds in SDBS solutions with different concentrations

酚类化合物	SDBS 浓度/mg · L ⁻¹	等温吸附方程	相关系数 <i>r</i>	分配系数*
邻硝基苯酚	0	$C_S=0.4235C^{0.8409}$	0.950 2	0.423 5
	100	$C_S=0.6636C^{0.7680}$	0.989 6	0.663 6
	200	$C_S=0.9169C^{0.7170}$	0.995 4	0.926 9
2,4-二硝基苯酚	0	$C_S=0.2782C^{0.9543}$	0.975 6	0.278 2
	100	$C_S=0.3690C^{0.9407}$	0.994 5	0.369 0
	200	$C_S=0.5297C^{0.8628}$	0.994 0	0.529 7
2,4-二氯苯酚	0	$C_S=0.6139C^{0.7380}$	0.993 3	0.613 9
	100	$C_S=1.1705C^{0.5927}$	0.995 6	1.170 5
	200	$C_S=1.5547C^{0.5338}$	0.994 0	1.554 7
五氯酚	0	$C_S=1.2040C^{0.7001}$	0.993 4	1.204 0
	100	$C_S=2.5366C^{0.5065}$	0.999 5	2.536 6
	200	$C_S=3.5321C^{0.4024}$	0.995 5	3.532 1

SDBS 与 4 种酚类化合物共存时, 均能增加它们在沉积物上的吸附量,即 SDBS 的存在,促进了 4 种酚类化合物在沉积物上的吸附。4 种酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附以分配作用为主,在表面活性剂 SDBS 存在的情况下,沉积物本身有机质和被吸附 SDBS 的烷基链形成有机相和有机物的双分配作用。根据分配理论^[8],其总吸附量为:

$$Q_{总}=K_{oc}f_{oc}+K'_{oc}f'_{oc}C_e$$

(1)

分配系数 *K* 表达式为:

$$K'_d=K_{oc}f_{oc}+K'_{oc}f'_{oc}$$

(2)

式中:*f_{oc}* 和 *f'_{oc}* 为表面活性剂 SDBS 在沉积物上吸附前后的有机碳含量;*K_{oc}* 和 *K'_{oc}* 为表面活性剂 SDBS 吸附前后有机碳标化分配系数。

表 3 有机物在沉积物上的(*K'_{ocf'_{oc}}*)/(*K_{ocf_{oc}}*)增大倍数

Table 3 Ratio of (*K'_{ocf'_{oc}}*)/(*K_{ocf_{oc}}*) derived of sediment for organic compounds

五氯酚		2,4-二氯苯酚		邻硝基苯酚		2,4 二硝基苯酚	
SDBS 浓度/mg · L ⁻¹	增大倍数	SDBS 浓度/mg · L ⁻¹	增大倍数	SDBS 浓度/mg · L ⁻¹	增大倍数	SDBS 浓度/mg · L ⁻¹	增大倍数
100	1.11	100	0.51	100	0.58	100	0.33
200	1.93	200	1.53	200	1.18	200	0.90
<i>K_{OW}</i>	1.1E5	<i>K_{OW}</i>	790	<i>K_{OW}</i>	56	<i>K_{OW}</i>	34.7

3 结论

(1) 邻硝基苯酚等酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附受体系 pH 值影响较大, 吸附量随 pH 值的增大而减小。

(2) 随着离子强度的增加,对硝基苯酚和邻硝基苯酚在黄河水体沉积物上的吸附量增加。体系 pH 值较高(pH11.3)时,离子强度对 2,4-二氯苯酚的吸附影响比较明显,随着离子强度的增大,2,4-二氯苯酚的吸附量显著增大;而当体系 pH 值较低(pH7.3)时,随着离子强度的增大,2,4-二氯苯酚的吸附量增加微

由(2)式可知,对于特定污染物在一定的沉积物上的和是定值,加入表面活性剂 SDBS 后增大是由于和增大的结果。4 种酚类化合物在沉积物上的吸附以分配作用为主,SDBS 在沉积物上被吸附,增大了*f_{oc}*,因此 4 种酚类化合物在沉积物上的吸附量增大。在所测的 SDBS 浓度范围内,邻硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二氯苯酚和五氯酚的(*K'_{ocf'_{oc}}*)/(*K_{ocf_{oc}}*)增大倍数依次为五氯酚>2,4-二氯苯酚>邻硝基苯酚>2,4-二硝基苯酚(表 3)。

比较 4 种酚类化合物的(*K'_{ocf'_{oc}}*)/(*K_{ocf_{oc}}*)值可以看出,分配作用的增大倍数与它们的辛醇-水分配系数 *K_{OW}* 成正相关(表 3)。

弱。

(3) 沉积物中的有机质去除后,五氯酚等 4 种酚类化合物在沉积物上的吸附量减小。沉积物的有机质含量是影响酚类化合物吸附量大小的一个重要因素,即溶解分配过程在黄河水体沉积物吸附酚类化合物中起重要作用。

(4) 加入表面活性剂 SDBS,增大了水体沉积物的 *K'_{ocf'_{oc}}* 值。邻硝基苯酚等 4 种酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附以分配作用为主。实际水环境中 SDBS 的浓度通常小于 CMC,表面活性剂 SDBS 在所测浓度条件下(小于 CMC),促进了 4 种酚类化合物

在沉积物上的吸附；分配作用的增大倍数与 4 种酚类化合物的辛醇-水分配系数 K_{ow} 成正相关。因此，水环境中共存的表面活性剂对 SDBS 对邻硝基苯酚等酚类化合物在沉积物上的吸附有比较明显的影响。

参考文献：

- [1] Galassi S, et al. Sediment analysis for the assessment of risk from organic pollution in lakes[J]. *Hydrobiologia*, 1992, 235/236:639–647.
- [2] Dermott R, et al. A simple and sensitive assay for evaluation of sediment toxicity using *Lumbriculus variegatus*[J]. (*Muller*), *Hydrobiologia*, 1992, 235/236:407–414.
- [3] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.
- [4] 中国土壤学会土壤化学分析专业委员会. 土壤常规分析方法[M]. 北京:科学出版社, 1974.
- [5] 司友斌, 周 静, 王兴祥, 等. 除草剂苄嘧磺隆在土壤中的吸附[J]. 环境科学, 2003,24(3):122–125.
- [6] 刘兴明, 刘瑞霞, 汤鸿霄, 等. 不同染料化合物在河流底泥上的吸附规律[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 45–49.
- [7] Chiou C T, et al. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:264–269.
- [8] 陈宝梁. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中极性有机污染物[A]. 第一届全国环境化学学术研讨会论文集[C]. 杭州, 2002.
- [9] 陶庆会, 汤鸿霄. 阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为[J]. 环境化学, 2004,23(2):145–151.