

多氯联苯同系物在水稻土中的吸附行为比较*

周蔚凤 蒋丽娜 张建英[†]

(浙江大学环境科学研究所, 浙江省有机污染过程与控制重点实验室, 杭州 310058)

COMPARATIVE STUDY ON SORPTION BEHAVIORS OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN PADDY SOILS

Zhou Weifeng Jiang Lina Zhang Jianying[†]

(Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Organic Pollution Process and Control, Hangzhou 310058, China)

关键词 多氯联苯; 水稻土; 吸附等温线; 温度

中图分类号 X53 文献标识码 A

土壤是事关农产品生产环境质量安全的重要环境介质, 同时因持久性有毒污染物多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 在世界范围内普遍检出而备受科学界与政府关注。Ren 等^[1]首次在中国范围内调查了 52 个采样点处表层土壤中的 PCBs 浓度, 在其所有采样点处的 PCBs 平均浓度为 515 pg g^{-1} , 其最高值 (1140 pg g^{-1}) 在浙江表层土壤中测得。研究报道土壤 PCBs 污染主要存在于一些电子电器拆解区^[2]和近工业区^[3]。同时研究结果表明: PCBs 在土壤中吸附滞留与土壤特性密切相关: 当土壤有机碳质量分数 $> 0.1\%$ 时, 低极性或非极性的有机污染物在土壤中的吸附行为被土壤中的有机质所控制^[4]。亦有研究者对不同地域土壤做了部分 PCB 吸附行为研究: 现代黄河三角洲地区土壤对 PCB95 和 PCB81 的吸附行为, 随着土壤有机质含量增加, 土壤对 PCBs 的平衡吸附量增加^[5]; 中国东北草甸黑土, 有机质含量 2.88% , 对 PCBs 具有较强的吸附作用, 可明显抑制 PCBs 的淋溶和迁移^[6]。但是作为典型污染区的浙江土壤, 占农产品生产面积最大的水稻土, 其对 PCBs 吸附滞留能力究竟如何?

因此, 本研究选取占浙江省水稻土面积最大的青紫泥田和黄斑田两种土属, 通过批吸附实验法, 探讨商品 Aroclor1260 中 10 种 5-7 氯的 PCBs 同系

物的水稻土汇滞与迁移转运能力以及温度影响因素, 研究水稻土对 PCBs 污染的吸附行为模型与吸附能力差异。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试水稻土为土壤表层土 ($0 \sim 10 \text{ cm}$), 分别采自属潜育水稻土的浙江嘉兴青紫泥田和潴育水稻土的浙江杭州黄斑田。采样点均未经 PCBs 直接污染, 气相色谱测定结果显示, 2 种土壤中 PCBs 的背景浓度均低于检测限。土壤经自然风干并除去植物残体、石块等杂物, 研磨后过 70 目筛, 装瓶备用。土壤有机质的测定采用重铬酸钾氧化法, pH 测定用玻璃电极法, 比表面积的测定采用 BET 氮吸附法。供试土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

供试土壤	采样点	pH	有机质 (g kg^{-1})	比表面积 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
黄斑田水稻土	杭州	7.84	14.9	7.93
青紫泥田水稻土	嘉兴	5.82	35.7	22.4

* 浙江省自然科学基金项目 (Z506039) 和国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410810) 资助

[†] 通讯作者, E-mail: zjy@zju.edu.cn

作者简介: 周蔚凤 (1984—), 女, 湖南株洲人, 硕士研究生, 主要从事土壤有机物污染与修复研究

收稿日期: 2010-12-31; 收到修改稿日期: 2011-06-20

Aroclor1260 标准品购于上海百灵威科技有限公司,溶于甲醇。PCB101 和 PCB110 为 5 氯代 PCBs, PCB 136、PCB 151、PCB 144、PCB 138 为 6 氯代 PCBs,其余为 7 氯代 PCBs。

正己烷和甲醇,色谱纯。二氯甲烷,分析纯。无水硫酸钠,分析纯,于 400℃ 下烘烤 4 h,待冷至室温后置于全玻璃容器中密封贮存,待用。

1.2 实验方法与测定

1.2.1 工作溶液的配制 背景溶液为 0.01 mol L⁻¹ 的 CaCl₂ 和 100 mg L⁻¹ 的 HgCl₂ 混合溶液,分别起到控制离子强度和抑制微生物降解的作用。通过计算,向上述背景溶液中加入 Aroclor1260 的甲醇储备液(保证甲醇体积不超过总体积的 0.1%,以避免共溶剂效应),配成初始浓度分别为 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 mg L⁻¹ 的 Aroclor1260 工作溶液。

1.2.2 吸附等温线实验 取 0.2 g 的土壤样品于 50 ml 的玻璃离心瓶中,分别加入 50 ml 不同初始浓度的 PCBs 工作溶液,玻璃离心瓶盖上带聚四氟乙烯垫片的盖子,在 22℃ 条件下,以 200 r min⁻¹ 避光条件下振荡不同的时间后,于 3000 r min⁻¹ 下离心 30 min,分离上清液。用 8 ml 二氯甲烷于带聚四氟乙烯旋塞的分液漏斗中萃取上清液中的 PCBs,收集下层有机相,此过程重复三次,合并提取液。溶剂替换为正己烷后,提取液浓缩至 1 ml 左右,用滴管移入无水硫酸钠柱去除水分,并用 40 ml 的正己烷进行洗脱,洗脱液浓缩至 1 ml 左右转移至 K. D 浓缩器中用柔和的氮气吹蒸至 1 ml,用滴管转移至 GC 自动进样瓶中待测。为了减少误差,吸附实验设定 5 个平行样,每组实验均设定 5 个空白对照。土壤吸附 PCBs 的量用差减法计算求得。

1.2.3 固液比对吸附的影响 取一系列质量不同的土壤样品于玻璃瓶中,加入适量 PCBs 工作溶液,配制成不同固液比,固液比从 0.1:50 变化为 0.5:50 溶液,在 22℃ 条件下,以 200 r min⁻¹ 避光条件下振荡 24 h 后,于 3000 r min⁻¹ 下离心 30 min,分离上清液。其他同本文 1.2.2 节所述。

1.2.4 温度对吸附的影响 设定的 4 个温度为 22、30、38 和 46℃,其他同本文 1.2.2 节所述。

1.2.5 多氯联苯的测定 采用 Agilent7890 气相色谱仪(带 63Ni 电子捕获检测器)对 PCBs 进行测定。色谱条件为:进样口温度 265℃;检测器温度 335℃;载气为高纯氮气,采用不分流进样。柱温箱采用程序升温,初始温度为 150℃ 保留 1min,而后以 10℃ min⁻¹ 速率升温至 175℃,不保留;最后以 1.3℃

min⁻¹ 速率升至 250℃,保留 10 min。进样 1 μl。柱前压 80 kPa。利用相对保留时间对 PCBs 进行定性;采用外标法进行定量计算。10 种 PCBs 的回收率为 89.1%~100.3%,各同系物的相对标准偏差均小于 5%。检测限按空白的 3 倍噪音高计算相应含量,为 0.01~0.015 ng g⁻¹。

1.3 数据处理

本实验中土壤对 PCBs 的吸附量根据下式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_0}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附量($\mu\text{g g}^{-1}$), C_0 为吸附实验初始 PCBs 浓度(mg L^{-1}), C_e 平衡时溶液中 PCBs 浓度(mg L^{-1}), V_0 为吸附实验初始溶液体积(ml), m 为风干土重量(g)。

吸附等温实验数据分别用线性、Langmiur 和 Freundlich 模型进行拟合。结果表明,黄土和水稻土对 PCBs 的吸附行为分别符合线性和 Freundlich 吸附模型。用于拟合的线性模型为:

$$q_e = KC_e + b \quad (2)$$

式中 K 和 b 分别为常数。

Freundlich 吸附模型为:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中,参数 K_f 表示土壤的吸附能力($\mu\text{g g}^{-1} \text{mg}^{-1/n} \text{L}^{1/n}$), n 值表示吸附强度。

2 结果与分析

2.1 振荡平衡时间的确定

为确定在实验振荡条件下 PCBs 在土壤中达到平衡所需时间,对两种土壤分别进行吸附实验,振荡不同的时间后进行离心分离,之后按照本文 1.2.2 所述方法处理,分别计算两种土壤对 Aroclor1260 中 10 种 PCBs 的吸附量(图 1)。结果显示,1 h 内嘉兴青紫泥田和杭州黄斑田土壤对目标 PCBs 中的吸附量分别达到各自平衡吸附量的 25.0%~88.6%、66.5%~84.4%、60.6%~67.6%(结果未列出);18 h 左右两种土壤对 PCBs 的吸附已基本达到平衡状态。因此,为保证吸附充分平衡,在实验中振荡时间均采用 24h。研究显示,土壤对有机污染物的吸附平衡时间随供试土壤/沉积物以及有机污染物种类不同而不同,中国湘江沉积物对双酚 A 吸附平衡时间仅为 8 h^[7],太湖地区水稻土对磺胺类药物^[8]的吸附平衡时间为 24 h,而中国辽宁和广西表层土壤对四氯双酚 A 吸附平衡则需要 48 h^[9]。

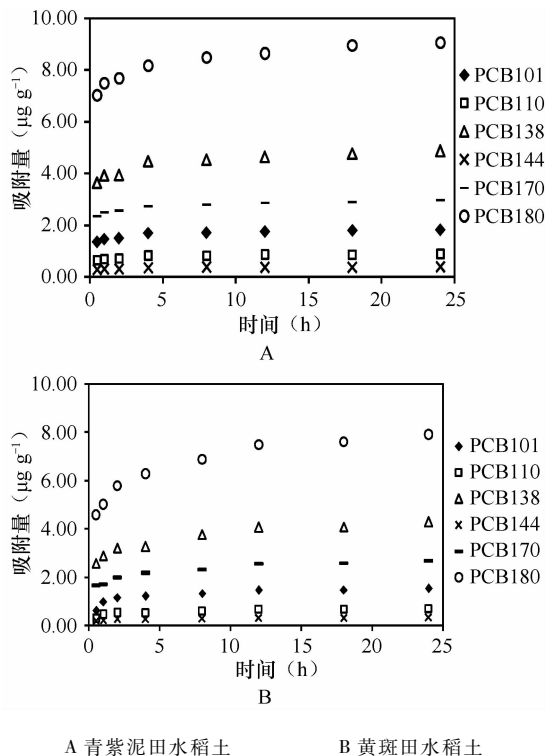


图1 两种水稻土对多氯联苯的吸附平衡时间

2.2 固液比对吸附的影响

实验结果表明,随着固液比的增大,嘉兴青紫泥田和杭州黄斑田土壤吸附时固液比从 0.1:50 变化为 0.5:50,两种水稻土对 PCBs 的吸附量减少。这可能是由于吸附剂和吸附质之间接触面积减少而导致土壤单位吸附能力的下降。图 2 为两种水稻土对 PCB101、PCB138 和 PCB180 的吸附量随固液比的变化情况。

2.3 吸附等温线

目标 PCBs 在两种水稻土中的吸附行为分别用线性、Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合。拟合结果显示,PCBs 在水稻土中的吸附行为符合 Freundlich 方程,其 $R^2 \geq 0.92$ 。22 °C 条件下,10 种 PCBs 在嘉兴青紫泥和杭州黄斑田土壤中吸附的 Freundlich 模型参数如表 2 所示。由表 2 可知,PCBs 在水稻土中的吸附 n 值均大于 1,表示 PCBs 易于滞留在水稻土土壤中,并且 10 种 PCBs 在黄斑田中吸附的 n 值分别大于其在青紫泥田中的 n 值(n 越大, $1/n$ 越小),表明 PCBs 在黄斑田中吸附的非线性更大。这与土壤组成异质性和复杂性是相关的^[10]。

水稻土对 PCB180 的吸附能力最大,对 PCB175 的吸附能力最小。同一种土壤对不同有机物的吸附能力不同,主要与它们自身的憎水性、极性、可极化性及其空间构型等有关^[11]。 K_f 值在嘉兴青紫泥

田和杭州黄斑田土壤中分别为:7.11 ~ 118 ($\mu\text{g g}^{-1}$) (mg L^{-1})^{-1/n} 和 1.91 ~ 42.8 ($\mu\text{g g}^{-1}$) (mg L^{-1})^{-1/n}。比较 K_f 值发现,青紫泥对各种 PCBs 的吸附能力为黄斑田的 1.56 ~ 3.73 倍。吸附能力和有机质含量呈正相关关系已被众多研究者认同。而本实验中,实验中所用青紫泥有机质含量 (35.7 g kg^{-1}) 约为黄斑田的 (14.9 g kg^{-1}) 的 2.4 倍(见表 1)。造成同属水稻土的两种土壤吸附能力不同的另一个原因可能是两种土壤比表面积的不同,嘉兴青紫泥的比表面积更大,因此其吸附能力更强。

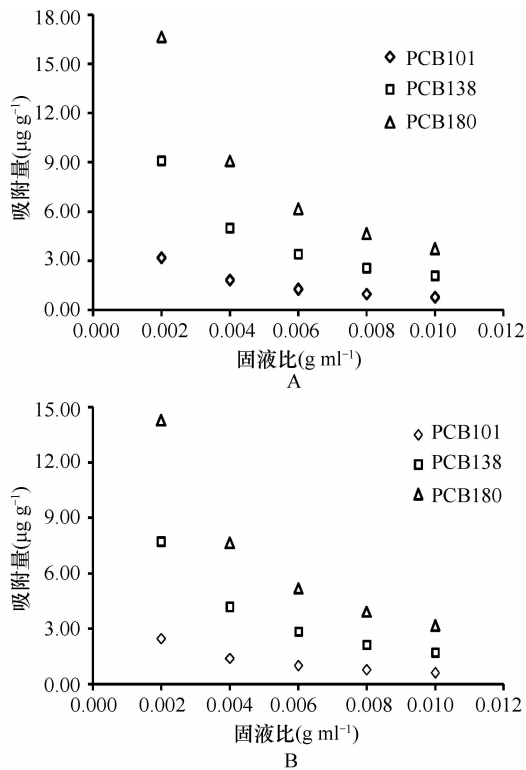


图2 固液比对 PCBs 在水稻土中吸附的影响

Mechlinska 等^[12]综述了 PCBs 和 PAHs 在土壤、沉积物等地质吸附剂中的吸附模型,他们指出 HOCs 在低浓度水平下(数量级为 ng kg^{-1} ~ mg kg^{-1}) 可以用 Henry 线性模型来描述。Freundlich 模型是建立在异质或多孔介质表面吸附的经验公式,常用来描述有机污染物在土壤/沉积物中的吸附行为^[13]。水稻土对 PCBs 吸附是一种非线性吸附,表明着吸附剂吸附位具有非均匀性(异质性)。研究者在探讨九种 PCBs 在三种活性炭上的吸附等温线时发现,在所研究的浓度范围内 ($0.1 \sim 1000 \text{ ng L}^{-1}$),等温线数据均能用 Freundlich 模型很好的拟合, R^2 的平均值为 0.94^[14]。另有研究表明^[15], 2-

CIBP(PCB 1) 在沉积物碳质组分中的吸附也符合 Freundlich 模型。考虑到土壤对有机物吸附的复杂性,目前土壤对 PCBs 的吸附模型尚没有统一定论。崔兆杰等^[5]研究认为,在 25℃ 实验条件下,PCB95 和 PCB81 在土壤中的吸附规律用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合的相关系数均达 0.99 以上,但是由于 Langmuir 方程拟合结果的残差方和更低,因此

他们认为用 Langmuir 吸附等温方程来描述 PCBs 在土壤中的吸附过程更合适,这与 Jorker 等^[16]的研究结果是一致的。此外,毕新慧等^[17]认为线性和 Langmuir 吸附等温式的组合模型能更好地表达实验结果。水稻土对 PCBs 的吸附类型不同,可能要归因于土壤本身的组成和性质的差别,以及土壤与 PCBs 之间作用力的差异。

表 2 水稻土对 PCBs 吸附的 Freundlich 参数

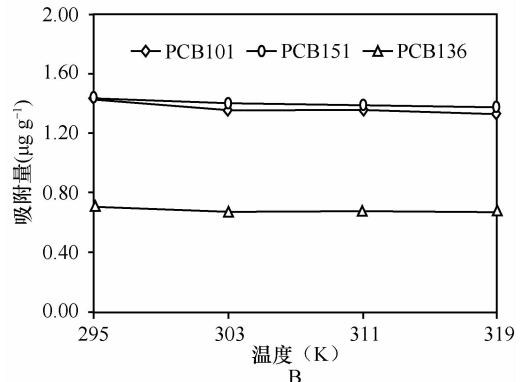
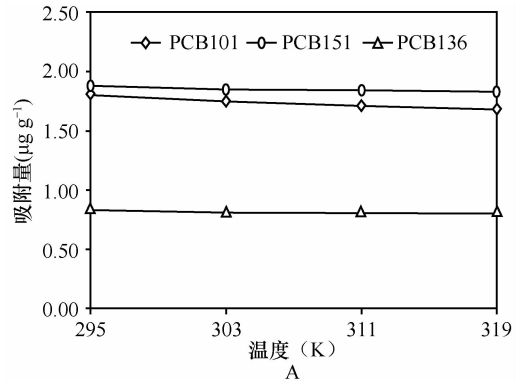
供试土壤	PCB [IUPAC]	$q_e = K_f C_e^{1/n}$			供试土壤	PCB [IUPAC]	$q_e = K_f C_e^{1/n}$		
		n	K_f ($\mu\text{g g}^{-1}$)(mg L^{-1}) ^{-1/n}	R^2			n	K_f ($\mu\text{g g}^{-1}$)(mg L^{-1}) ^{-1/n}	R^2
青紫泥	101	2.42	36.0	0.999	黄斑田	101	2.74	18.2	0.993
	136	2.94	15.1	0.997		136	3.10	9.68	0.979
	110	2.49	21.4	0.997		110	2.87	11.2	0.987
	151	2.53	39.3	0.996		151	2.96	18.1	0.998
	144	2.30	21.9	0.991		144	2.79	8.41	0.999
	138	2.40	88.5	0.989		138	3.23	35.3	0.995
	175	2.68	7.11	0.973		175	3.72	1.91	0.997
	174	2.95	45.6	0.948		174	4.22	18.6	0.993
	180	2.58	118	0.920		180	3.85	42.8	0.998
	170	2.30	76.9	0.951		170	3.03	28.9	0.999

2.4 温度对吸附的影响

土壤温度随地域和季节而变化,为了探讨不同土壤温度对 PCBs 吸附的影响,分别在 22、30、38、46℃ 条件下对两种水稻土进行了单一浓度的吸附实验。结果显示(见图 3),青紫泥和黄斑田对 PCBs 的吸附量均随着温度升高略有下降。这可能是由于温度的升高增加了 PCBs 的水溶性,同时降低了 PCBs 在水稻土中的吸附分配系数。由此推断,水稻土对 PCBs 的吸附很可能是一个放热过程,而黄土对 PCBs 的吸附则是一个吸热过程。

3 结 论

由于土壤有机质含量和比表面积差异,中国东部浙江水稻土对 10 种 5-7 氯的商品 PCBs 均有较强的吸附能力,并且浙江嘉兴的青紫泥田土壤的 PCBs 饱和吸附量大于浙江杭州的黄斑田,水稻土对 PCBs 的吸附行为符合 Freundlich 方程;水稻土因土壤类型不同呈现吸附能力差异现象,青紫泥田和黄斑田水稻土的 K_f 值分别为:7.11 ~ 118 ($\mu\text{g g}^{-1}$)



A 青紫泥 B 黄斑田

图 3 温度对 PCBs 在水稻土中吸附影响

(mg L^{-1})^{-1/n}和 1.91 ~ 42.8 ($\mu\text{g g}^{-1}$)(mgL^{-1})^{-1/n}, 青紫泥田对 PCBs 的吸附能力是黄斑田的 1.56 ~ 3.73 倍,并对七氯代的 PCB180 的吸附能力最大、PCB175 的吸附能力最小;在 22℃~46℃ 范围,水稻土对 PCBs 的吸附量随温度升高反而下降。

参考文献

- [1] Ren N Q, Que M X, Li Y F, et al. Polychlorinated biphenyls in chinese surface soils. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 (11): 3 871—3 876
- [2] 徐莉, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究. V. 废旧电子产品拆解场周边土壤含氯有机污染物残留特征. *土壤学报*, 2009, 46(6): 1 013—1 018
- [3] Ma J, Cheng J P, Xie H Y, et al. Seasonal and spatial character of PCBs in a chemical industrial zone of Shanghai, China. *Environ Geochem Hlth*, 2007, 29(6): 503—511
- [4] Northcott G L, Jones K C. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(6): 1 103—1 110
- [5] 崔兆杰, 宋善军, 刘静. 多氯联苯在土壤中的吸附规律及其影响因素研究. *生态环境学报*, 2010, 19(2): 325—329
- [6] 孟亚黎, 赵明宪, 王子忱, 等. 东北草甸黑土对多氯联苯的吸附淋溶迁移特性的探讨. *吉林大学自然科学学报*, 1994, 1: 85—88
- [7] Zeng G M, Zhang C, Huang G H, et al. Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China. *Chemosphere*, 2006, 65(9): 1 490—1 499
- [8] 陈昇, 张劲强, 钟明, 等. 磺胺类药物在太湖地区水稻土上的吸附特征. *中国环境科学*, 2008, 28(4): 309—312
- [9] Sun Z H, Yu Y J, Mao L, et al. Sorption behavior of tetrabromobisphenol A in two soils with different characteristics. *J Hazard Mater*, 2008, 160(2/3): 456—461
- [10] Ehlers G A C, Loibner A P. Linking organic pollutant (bio) availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environ Pollut*, 2006, 141(3): 494—512
- [11] 齐会勉, 吕亮, 乔显亮. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展. *土壤*, 2009, 41(5): 703—708
- [12] Mechliniska A, Gdaniec-Pietryka M, Wolska L, et al. Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents. *Trac-Trend Anal Chem*, 2009, 28(4): 466—482
- [13] Deng J C, Jiang X, Lu X, et al. Atrazine adsorption behavior on a fluvo-aquic soil as influenced by contact periods. *Pedosphere*, 2007, 17(6): 786—791
- [14] McDonough K M, Fairey J L, Lowry G V. Adsorption of polychlorinated biphenyls to activated carbon: Equilibrium isotherms and a preliminary assessment of the effect of dissolved organic matter and biofilm loadings. *Water Res*, 2008, 42 (3), 575—584
- [15] Choi H, Al-Abed, Souhail R. PCB congener sorption to carbonaceous sediment components: Macroscopic comparison and characterization of sorption kinetics and mechanism, *J Hazard Mater*, 2009, 165(1/3): 860—866
- [16] Jonker M T O, Koelmans A A. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment mechanistic considerations. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(17): 3725—3734
- [17] 毕新慧, 储少刚 徐小白. 多氯联苯在土壤中的吸附行为. *中国环境科学*, 2001, 21(3): 284—288