

有机污染物的土壤/沉积物吸附机制

2.1 吸附过程的基本概念与原理

吸附是有机污染物在环境中的一种常见行为。有机物进入土壤/沉积物后,将会与土壤或沉积物中的矿物质及有机质等成分发生一系列物理、化学和生物学反应过程,使大部分有机物被固定在土壤/沉积物中,致使水相中有机污染物浓度下降。这些反应过程的速率与程度,以及吸附过程的机理取决于有机污染物的分子结构与理化性质以及土壤/沉积物的特性。被固定于土壤/沉积物上的有机污染物在一定条件下还会被释放至水相中,重新变为“有效态”,危及人及其他生物的健康。

化学定
时炸弹

2.1.1 吸附的一般概念

1. 吸附

有机污染物的吸附主要是指有机污染物在气—固或液—固两相介质中,使其在液相或气相中浓度下降,在固相中浓度升高的过程,它包括一切使溶质从气相或液相转入固相的反应,如静电吸附、化学吸附、分配、沉淀、络合及共沉淀等反应。

吸着

对于有机污染物来说,吸附包括分配和吸持两个过程,吸持是指有机污染物在固相上的表面吸附现象,是一种固定位点吸附作用,而分配作用是指土壤/沉积物中的有机物质对外来化学物质或污染物的溶解作用。瑞典化学家 Schwarzenbach 等认为,吸附应包括吸持作用和吸收作用,其中吸持是指化合物向一个二维表面的迁移,吸收是指化合物在三维体系内的运动。可以将吸附作用定义为“一个始于固定点位吸持而结束于一个三维体系内分配的过程”。

2. 吸附剂与吸附质

吸附剂是指用来作为载体的物质,如活性炭、土壤、沉积物、腐殖质等,而吸附质是指吸附于载体之上的物质。吸附剂和吸附质之间的物理或化学作用力使两者构成了一个吸附体系。

吸附—解吸平衡

有机物在载体上的吸附反应是一个动态的过程,在有机物分子被吸附到载体颗粒物表面的同时,也有很多有机物分子从吸附剂上解离,当吸附速率与解吸速率达到同一水平时,在吸附介质上的有机物分子吸附量将保持不变,这一状态即为吸附—解吸平衡。

Fick 第一定律是分子扩散的基础,即物质的扩散与其在空间中的浓度梯度成正比,它可以表示为:

$$j = -D \nabla c \quad (2-1)$$

式中: j ——吸附质的密度通量, $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$;

D ——分子扩散系数, L^2T^{-1} ;

c ——吸附质在液相中的浓度, ML^{-3} ;

∇ ——运算符,例如: $\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ 。

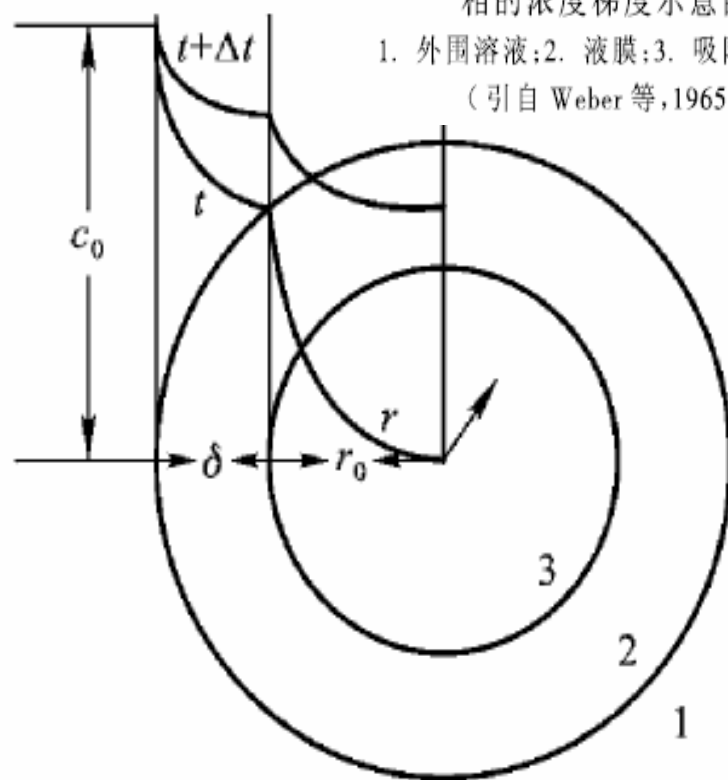
2.1.3 平衡吸附模型

有机物吸附平衡具有统计学的特征,即随着有机物浓度的增加,有机物分子之间占据吸附位的竞争更加激烈。当所有的吸附位均被占据,系统内部的有机物浓度不发生改变时,吸附作用就达到平衡。在一个吸附

体系中,污染物在固相介质上的吸附量与其液相浓度之间的依赖关系曲线即称为吸附等温线(adsorption isotherm)。由于吸附量因有机物分子结构、理化性质与土壤/沉积物的理化特性及颗粒组成的不同而不同,因此吸附等温线因有机污染物和生态条件的不同差异较大。数十年来,人们先后总结出很多吸附/解吸模型,其中应用最广泛的有线性吸附模型、Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式等。

图 2-1 不同时刻吸附质在液相和固相的浓度梯度示意图

1. 外围溶液;2. 液膜;3. 吸附剂颗粒
(引自 Weber 等,1965)



1. 线性吸附模型

图 2 -

最简单的平衡模型为线性吸附模型,认为有机物在土壤/沉积物上的吸附量与其液相浓度成正比,即:

1.

$$q_s = K_d c_w$$

式中: c_w ——污染物在液相中的浓度;

K_d ——有机质/水分配系数。

2. Freundlich 吸附等温式

对于吸附等温线为非线性的吸附现象,一般用 Freundlich 吸附模型来描述,其基本表达式为:

$$q_s = K_f c_w^{1/n} \quad (2-4)$$

式中: K_f ——Freundlich 参数,表示吸附作用强度;

$1/n$ ——衡量等温线线性与否的参数。

$$\lg q_s = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_w \quad (2-5)$$

由式(2-5)可以看出 $\lg q_s$ 与 $\lg c_w$ 之间为线性关系。 n 的取值决定吸附等温线的形状,如果, $n < 1$, 吸附等温线将为 S-型; $n > 1$ 时, 吸附等温线为 L-型(见下面关于吸附等温线的讨论); 当 $n = 1$ 时, 式(2-4)简化成为一个线性关系式:

$$q_s = K_f c_w \quad (2-6)$$

即 $K_f = \frac{q_s}{c_w}$, 相当于有机质/水分配系数 K_{ow} 及 K_d 。

3. Langmuir 吸附等温式

Beck 等(1993)认为,以上两种等温式均为经验式,吸附常数的数值没有机理上的限制。虽然吸附剂上的位点是有限的,但至今尚未发现污染物在吸附剂上吸附量的极限值。尽管存在这一缺陷,上述两个等式对污染物在一定浓度范围内的吸附量的定量仍很有用。但应该指出的是,用上述关系式对超出或低于用以求得吸附等式所采用的浓度范围的吸附进行外推是不恰当的,对于这种情况应采用更复杂的等式来解决,这些等式具有较强的理论基础,其中最常见的即为 Langmuir 方程:

$$q_s = Qbc_w / (1 + bc_w) \quad (2-7)$$

式中: Q ——单层吸附条件下的吸附容量;

b ——表面吸附亲合性常数。

Langmuir 吸附模型最初是用来描述吸附质在吸附剂表面的单层吸附过程, Langmuir 吸附等温式在使用时有两条假定:① 各分子的吸附能相同且与其在吸附质表面覆盖程度无关;② 有机物的吸附仅发生在吸附剂的固定位置并且吸附质之间没有相互作用。

4. 理想吸附溶液理论模型(IAST 模型)

虽然上述模型均可以较好地描述单一污染物在土壤及其他载体上的吸附过程,但在多种有机物共存体系中,由于吸附质的不同,吸附能量也不一致,吸附位点的数量限制会导致有机物分子之间的吸附竞争,此时上述几个模型的假设条件便不能成立,此时可以用理想吸附溶液理论模型(IAST)进行描述。

综合上述几种模型研究,应该指出这些模型的假设条件在自然条件下很少成立,这些模型可能只与特定条件特定系列有机物的数据吻合。另一方面这些模型未考虑机理因素,使其应用受到极大的限制。Weber等(1991)认为应用这些模型来说明变化了的吸附体系的吸附结果将不是理想的,必须在对参数进行修正的情况下才可以使用。

5. 吸附等温线

吸附等温线是指在恒温条件下达到吸附平衡时,吸附质在两相之间分配量的关系曲线。根据吸附等温线的形状可将吸附等温线分为 3 种类型,分别为 S-型、L-型和 C-型(见图 2-2),3 种等温线的适用条件总结如下。

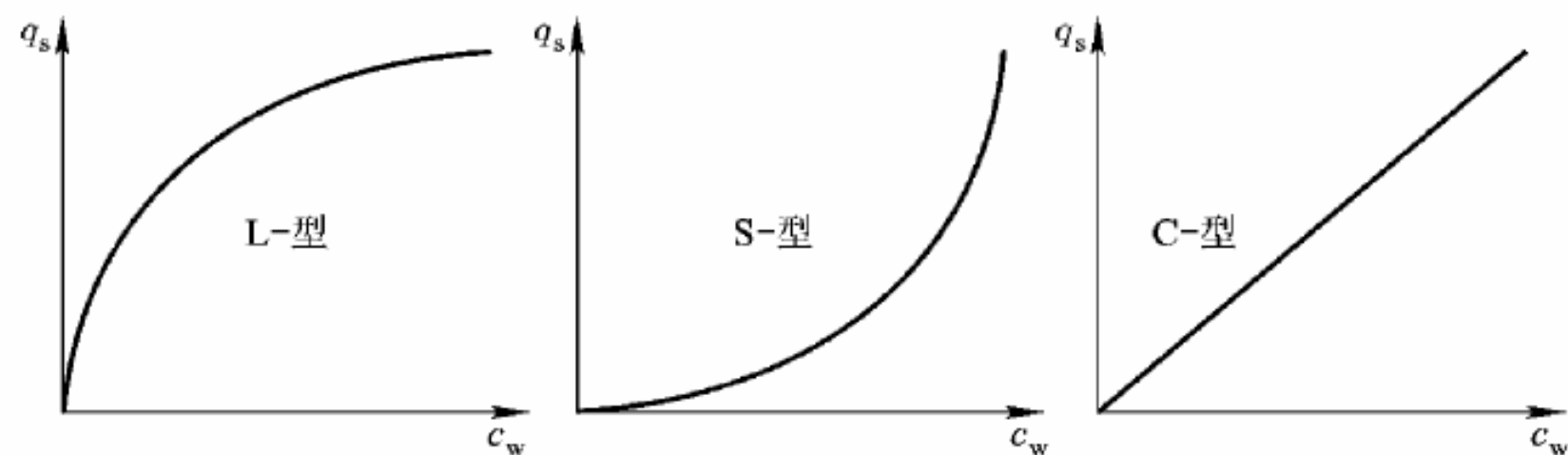


图 2-2 常见吸附等温线的类型

q_s, c_w 分别是有机物在固相和液相中的浓度

(引自孙铁珩等, 2002)

(1) S-型吸附等温线。S-型曲线适用于以下几个条件:① 吸附剂

和吸附质之间为固定位点吸持作用;② 具有中等强度的、温和的分子间引力;③ 在吸附质不同分子之间、吸附质与溶剂之间及不同吸附质之间存在竞争吸附现象。

S-型吸附等温线的典型例子包括疏水性有机物在疏水性位点上的吸附、疏水性溶质在亲水性表面的吸附及亲水性溶质在亲水性表面上的吸附等,在这些研究中均可观察到 S-型吸附等温线。

(2) L-型吸附等温线。L-型吸附等温线通常在以下条件下产生:① 有机物与吸附剂之间具有多种相互作用;② 有机物分子之间具有较强的分子间引力,导致有机物分子相互之间结成团状结构;③ 有机物吸附质和溶剂之间不存在或存在很小的竞争吸附作用。

L-型吸附等温线可见于疏水性溶剂在疏水性表面的吸附、可离子化的溶质在亲水性表面的吸附过程以及较低亲水性吸附质在亲水性表面的吸附过程中。

(3) C-型吸附等温线。C-型吸附等温线对疏水性有机污染物在土壤/沉积物上的吸附较为普遍,它的发生条件为:① 吸附剂为多孔介质,可以容纳和“吸收”溶质分子;② 吸附剂相对单一,较为复杂的吸附体系中不常见;③ 溶质与吸附剂之间的吸引力远远大于溶剂对溶质的吸引力。

这种类型的吸附常见于非离子型化合物在有机质表面的吸附中,大多数疏水性有机污染物在较小的浓度范围内的吸附均遵循 C-型吸附等温线。

有机污染物的吸附/解吸机理

自 20 世纪 60 年代末期以来,关于有机污染物与土壤/沉积物之间相互作用的机理问题,人们做了大量的工作。现在一般认为,有机污染物在土壤/沉积物上的吸附/解吸过程是物理吸附和化学吸附共同作用的结果。在不同的环境条件下,其中某一种占优势。一般在沉积物和有机碳含量比较高的土壤中,化学吸附为优势过程,而当土壤有机碳含量相对较低时,诸如土壤颗粒度、表面积等物理因素的控制为优势过程。在很多情况下,两者并不能截然分开。

2.2.1 疏水性有机物的吸附机理

无机污染物和亲水性有机污染物在土壤/沉积物中的吸附机理主要是表面静电吸附和共价结合作用,这一点已经得到国内外学者的广泛认同。但是对于疏水性有机物在土壤/沉积物介质中的吸附机理仍存在较大的分歧。就土壤/沉积物本身而言,对有机污染物的吸附实际上是由土壤/沉积物中的矿物组分和土壤(沉积物)有机质两部分共同作用的结果。最新的研究表明:与土壤有机质相比,土壤/沉积物中矿物组分对有机污染物的吸附是次要的。而且这种吸附多是以物理吸附为主,在动力学上符合线性等温吸附模式。因此,土壤/沉积物吸附有机污染物机理的研究主要是从土壤/沉积物中有机质的角度进行的。

1. 线性分配理论

Chiou 等根据有机物被土壤吸附过程中吸附等温线为线性、吸附能低、多种有机物共存条件下无竞争吸附存在的特性,提出分配理论(partition theory),认为疏水性有机物在土壤/沉积物上的吸附作用类似于有机物在一个亲水相(如水)和一个疏水相(如辛醇)之间的分配作用,疏水性有机化合物被土壤/沉积物吸附实际上是这些化合物在组成和分子结构上都均匀的土壤(沉积物)有机质上的分配过程。此过程表现以下性质:

- (1) 吸附等温线应该是线性的。对给定的疏水性有机化合物其 K_{oc} 应只有一个;
- (2) 吸附速率很快;
- (3) 吸附是完全可逆的,在吸附与解吸之间没有滞后效应;
- (4) 在不同疏水性有机化合物之间,没有竞争吸附现象发生。

2. 非线性分配理论

非线性分配模型也是从分配原理出发,对实验中常常观察到的非线性吸附现象进行解释。该模型认为之所以发生非线性吸附主要是由于以下因素中的一个或多个共同作用的结果:

(1) 液相中存在的悬浮物会改变疏水性有机化合物在土壤/沉积物中分配系数的大小;

(2) 土壤/沉积物中无机矿物组分参与了吸附;

(3) 土壤/沉积物有机质组成和结构的不同影响吸附。

但是,对给定的反应体系,该模型无法给出非线性吸附的范围和大小。

3. 分配理论的局限

虽然许多研究得到了符合分配理论的结果,但目前也发现许多与这一理论相悖的现象。分配理论的出发点之一是线性吸附等温线,但也有报道发现疏水性有机物在有机质土壤上的吸附为 L-型和 S-型。分配理论认为在多种有机物共存的条件下,它们在土壤上的吸附是彼此孤立的,无竞争吸附现象发生,但 L-型和 S-型吸附等温线却说明了协同吸附作用和吸附容量的存在。分配理论认为有机物在土壤上的吸附量与土壤有机质含量之间线性相关,并认为用土壤有机质含量(f_{oc})对分配系数(K_d)进行归一化处理所得到的 K_{oc} 值对于同一种化合物在不同土壤上保持相对稳定;然而有研究发现对于有机质含量较低的土壤(如深层土壤),有机物吸附量与土壤有机质含量之间的相关性较差,对于 K_{oc} 的相对稳定性,许多报道也提出质疑,Hamaker 和 Thompson 认为归一化以后的吸附常数(K_{oc})对于许多有机物在不同土壤中是不同的,一些研究表明,即使对于同样的土壤,用有机质(碳)含量对吸附常数进行归一化也会使变异系数增大。

20 世纪 80 年代,大量非吸附现象的发现对分配理论提出了极大的挑战,这是因为:

(1) 在实际研究中,土壤沉积物-有机污染物体系的吸附等温线经常为线性;

(2) 对一种线性吸附有机污染物, K_{oc} 随着土壤或沉积物的性质差异而变化,并且实验值比以经验式预测的值普遍偏高;

(3) 吸附速率随着时间的增加而逐渐减慢,一些吸附平衡需数月才能达到;

(4) 吸附作用为吸热或放热反应,土壤/沉积物对非极性有机物的吸附焓随吸附剂性质的差异而变化;

(5) 被吸附的有机化合物的解吸速率有滞后现象;

(6) 不同性质的非极性有机污染物在土壤或沉积物产生复合污染时,可以发生竞争吸附,这是线性分配模型所无法解释的。

Hard Carbon and Soft Carbon

carbon)的概念,并认为有机化合物与硬碳之间倾向非线性吸附,而与软碳之间则倾向线性分配。整个模型的大意是:土壤/沉积物对有机污染物的吸附是由一系列线性的和非线性的吸附反应组合而成。所观察到的宏观吸附现象实际上是由很多微观上机理各不相同的吸附组成的。如果每一项微观的吸附都是线性的,总的吸附也应该是线性的。相反,其中有一项或几项吸附是非线性的话,那么,整个吸附等温线将是非线性。线性部分的吸附服从分配机理。而非线性部分则与表面反应有关,可用 Freundlich 吸附模型来处理。对多端元反应模型来讲,竞争吸附完全是由土壤有机质本身的不均一性引起的。

大量实验的基础上, Weber 和 Huang 等将土壤/沉积物中吸附有机污染物的组分分成无机矿物表面、无定形的土壤有机质(软碳)和凝聚态的土壤有机质(硬碳)3 个部分。这样多端元反应模型就变成 3 端元反应模型。有机污染物通过不同的吸附方式进入到土壤的上述 3 个部分。其中无机矿物和无定形的土壤有机质对有机污染物的吸附以相分配为主,因此是一个可逆过程。而在凝聚态的吸附则表现为非线性,吸附速率与无机矿物和无定形的土壤有机质相比明显缓慢,达到平衡的时间也需更长。反过来,有机化合物从凝聚态的土壤有机质上解吸下来也比较困难,因此,在吸附与解吸之间会存在明显的滞后现象。

影响有机污染物吸附的因素

在自然条件下,土壤/沉积物-水体系是非常复杂的体系,影响有机物在土壤/沉积物上吸附的因素非常复杂,近 20 年以来国外在这方面做了大量的研究工作,主要集中于有机污染物自身的分子结构和理化性质,土壤 /沉积物的组成、结构和物理化学性质,以及外界因素,如温度、盐度、介质的酸度、共溶剂效应等。

1. 有机污染物的理化性质

(1) 水溶解度: 有机污染物在水中溶解度的大小直接决定它们的环境化学行为和对环境影响的大小。

研究表明疏水性有机化合物在水中的溶解度与吸附间呈反相关关系。Karickhoff 等人用天然沉积物作吸附剂, 对溶解度从 $50 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两大类疏水性有机化合物进行吸附实验, 结果发现在水中溶解度越大的疏水性有机化合物, 越难被沉积物吸附。相反, 在水中溶解度小的有机化合物, 则易被吸附。它们之间的关系可用下式表示:

$$\lg K_{oc} = -0.54 \lg S - 0.44 \quad (2-12)$$

式中: K_{oc} ——用有机碳含量标准化后的分配系数;

(2) 有机污染物的辛醇/水分配系数(K_{ow}): K_{ow} 是有机化合物在正辛醇和水两相间的分配系数,代表了有机污染物本身的疏水性,通常水溶解度越小的有机污染物,其疏水性越强, K_{ow} 值越大,因此越容易被土壤/沉积物中的有机质进行吸附。

Karickhoff 等提出了有机化合物的 K_{ow} 值与该化合物在沉积物有机质/水两相间分配系数 K_{oc} 之间的关系:

$$\lg K_{oc} = 1.00 \lg K_{ow} - 0.21 \quad (2-13)$$

土壤/沉积物的物理化学性质

(1) 土壤矿物质组成: 土壤/沉积物矿物质组成对无机污染物以及离子性有机污染物的吸附具有决定性的作用。黏土矿物中由 K、Na、Ca、Mg 等构成的晶格为无机离子提供了广泛的吸附空间, 一些离子性有机污染物可以通过静电作用等方式吸附于矿物质表面。但是这种专性位点吸附在很大程度上取决于土壤/沉积物的含水率, 对于有机污染物来说更是如此。Chiou 认为, 在水饱和条件下矿物质对有机物的吸附作用相对于有机质的吸附作用是不重要的, 在水饱和条件下, 水分子将具有更大的与矿物质表面吸附的机会, 因为水与矿物质表面之间具有相当强的偶极作用。这种偶极作用将使有机污染物分子无法与矿物质接触。而在非水饱和或干土壤条件下, 这种有机物-矿物质作用才会起作用。

(2) 土壤有机质:在所有与土壤/沉积物吸附相关的因素中,土壤/沉积物有机质对污染物吸附过程的影响是最复杂和最微妙的。它对疏水性的污染物的吸附起到了决定性的作用。

(3) 溶解有机质: 土壤中的溶解有机质(DOM)对污染物在水相中的溶解有促进作用, 因此 DOM 对有机物吸附过程有一定的影响。水相中的可溶性有机物质可以显著地增大难溶的非离子性有机污染物在水中的溶解度, 这一现象的原因可能是由于污染物向 DOM 微环境的分配作用。Chiou 等报道了溶解性腐殖酸与富里酸可以增大一些有机污染物和农药的水溶性, 并认为这种促溶作用类似于溶质和 DOM 之间的分配作用, 发现促溶作用的大小取决于溶质的种类和 DOM 的浓度与来源。疏水性有机物的水溶性越低, 增溶作用越明显。人们还发现增溶作用与 DOM 的浓度线性相关。而且在多种有机物共存的条件下, 有机物溶解度的增大与单一污染物存在条件下的增大作用并无显著差别, 并没有发现竞争作用机制的存在, 因而 Chiou 等认为 DOM 对疏水性有机化合物水溶性的促进作用是分配作用的结果。

DOM 的种类和来源对其促进有机物水溶性的作用也有显著影响,人们通过对土壤腐殖酸、土壤富里酸、水中腐殖酸及水中富里酸对有机化合物水溶性的促进作用的比较研究发现:土壤腐殖酸对有机物水溶性的促进作用最强,而且促进作用与其元素组成直接相关。因为土壤腐殖酸的极性较低,使其容易在局部形成疏水性微环境,使疏水性有机物溶解于其中从而增大其水溶性。另外,土壤腐殖酸的相对分子质量较大,一般为 2 000 ~ 20 000 之间,而土壤富里酸相对分子质量为 1 000 ~ 5 000,水体腐殖酸与富里酸相对分子质量为 1 000 ~ 10 000 和 750 ~ 2 000,使腐殖酸—水体系中有可能存在类似于胶束对有机物的溶解作用机理。但是相对分子质量大小远没有极性作用的影响深刻,上述使有机物水溶性增加作用的最终结果导致有机物土壤吸附量降低。

(4) 土壤/沉积物颗粒大小:关于土壤/沉积物颗粒大小对吸附的影响,一般认为是沉积物的颗粒越大、有机质的含量越低,而越细的颗粒中有机碳含量越高。Karickhoff 等人观察到颗粒大小与吸附量之间关系,并指出这可能是较小颗粒具有较高有机碳含量的缘故。

用天然胶体对疏水性有机化合物做吸附实验发现,天然胶体的吸附能力是土壤和有机物的 10 ~ 35 倍。主要原因可能是组成胶体的微细颗粒和有机大分子提高了胶体的 K_{ow} 值。Weber 等用不同粒径沉积物所做的吸附实验也观察到同样的现象,并指出颗粒大小与沉积物吸附能力之间的现象可能与沉积物非均匀的物理化学性质有关,而与颗粒大小无关。

(5) 固体效应: O' Connor 等研究了悬浮固体的浓度与分配系数之间关系, 认为吸附质的分配系数取决于固体(吸附剂) 的浓度, 而不是吸附质的浓度、固体与固体之间的相互作用调节着吸附过程。土壤 / 沉积物中有可溶性有机碳存在, 吸附实验中加入更多的沉积物, 就相当于加入更多的可溶性有机碳, 这些有机碳与有机污染物相结合, 必然导致分配系数降低。

环境条件影响

(1) 温度: 吸附过程同时伴随着体系能量的变化, 因此温度可以对吸附过程产生影响。许多报道发现, 对于大多数污染物的吸附量随温度的增高而降低。Schwarzenbach 认为吸附过程类似于污染物在不相溶两相中分配作用, 在此前提下, 对温度影响吸附过程进行了研究, 结果表明: 有机物在土壤中的分配系数随温度的变化主要取决于它在水溶液中的过剩

(2) pH: 只有对于那些易于电离的物质, pH 的影响才会显著。中性化合物很少受到影响。弱酸性或弱碱性物质在土壤和地表水中 ($\text{pH} = 5 \sim 9$) 显示出比较大的敏感性。对于有机酸, 当溶液的 pH 大约高于其 pK_a 值大约 1 ~ 1.5 个单位时, 吸附才开始变得明显。有机碱解离产生的阳离子可以强烈地吸附到带负电荷的土壤上。一些酸性除草剂的吸附量在 pH 高于其 pK_a 时随着盐浓度的增加而增加。

(3) 盐浓度: 增加盐浓度能够有效地降低阳离子物质的吸附系数, 这可能是来自土壤基质上阳离子的置换(阳离子交换)或溶液中离子强度增加等会降低与化学物质的活度有关的一些作用。一些酸性除草剂的吸附量在 pH 高于其 pK_a 时随着盐浓度的增加而增加。显然, pH 有效地影响盐浓度对有机酸、碱作用的方向和大小, 而中性分子一般比较少地受到盐浓度的影响, 但是有时候表现出随着盐浓度的增加吸附量增加, 例如, 当每毫升水中加入 20 mg 氯化钠时, 发现茈在小河流沉积物部分的吸附比无盐溶液时增加 15%, 这时盐的浓度接近于海水的浓度。

4. 土壤和沉积物对有机物吸附的差异

李晖等发现土壤和沉积物的有机质组分对水中非离子有机物吸附有明显的影响,陈怀满等认为造成土壤和沉积物吸附有机物能力差别的原因,主要是受到土壤和沉积物的有机质在形成过程中受到周围环境和时间等因素的影响,致使有机质成分在极性上有差别。沉积物长期处于水环境中,受到极性较大的水的溶解作用,使其有机质的极性小于土壤中有有机质的极性,而非离子有机物在土壤和沉积物中标化的分配系数(K_{oc})大于土壤的 K_{oc} 。沉积物与土壤本身之间的差别也受到其形成时间和地理条件的不同等因素影响,土壤在雨水比较丰富地区受到雨水作用时间比较长,有机质的极性相对比较小,吸附非离子有机物的 K_{oc} 值则较大。沉积物因水力因素和水溶解作用时间长短的影响,致使有机质极性存在差别。这些因素造成沉积物或土壤本身之间的 K_{oc} 存在一定的差别。陈怀满等认为,这些因素的考虑,可以为长期以来报道的土壤和沉积物吸附有机物的 K_{oc} 差别较大的问题作出解释,并且为环境中非离子有机物在天然颗粒物中的迁移过程作出更准确的预测提供了理论依据。

土壤/沉积物的吸附系数

2.3.1 土壤/沉积物的有机质/水分配系数

研究有机污染物在土壤/沉积物中吸附—解吸过程的最终目的在于对污染物在生态系统中的分布、迁移和归宿作出准确的预测,因此有必要找出影响有机物吸附/解吸过程的主要生态因素,以便确立有机物在土壤/沉积物上吸附的衡量指标。有机污染物分子结构是吸附作用的强度和量度的决定性因素。Schwarzenbach 将天然有机质描述成呈螺旋环绕状的长链有机分子,这种螺旋状长链结构有利于有机质在水相中减小其疏水性表面,使其在热力学上在水溶液中保持稳定;同时,这种螺旋状长链结构具有一定的“孔隙”特性,非极性有机物分子可以进入螺旋状链式结构内部并“溶解”在其中。事实上,由于疏水性有机物分子是进入土壤/沉积物有机质内部,可以把它想像成有机物在不相混溶的两相之间的分配。

有机物在有机质上的吸附能力可以用有机物在两相之中的浓度之比来表示。即:

$$K_{om} = \frac{c_{om}}{c_w} \quad (2-14)$$

式中: K_{om} ——有机质/水分配系数;

c_{om}, c_w ——有机物在有机相和水相中的浓度。

对于疏水性有机物在土壤/沉积物-水之间的分配,有:

$$K_d = f_{om} \frac{c_{om}}{c_w} = f_{om} K_{om} \quad (2-15)$$

式中: K_d ——有机物的吸附常数;

f_{om} ——表示土壤/沉积物中的有机成分含量。

如果将疏水性有机物在两相之间的分配看成是两相争夺有机物分子的过程,可以得到以下几个结果:

$$K_{om} = \frac{x_{om} V_{om} \rho_{om}}{x_w V_w} \quad (2-16)$$

式中: x_{om}, x_w ——有机污染物分子在有机质相和水相中的摩尔分数;

V_{om}, V_w ——有机相和水相的摩尔体积; ρ_{om} ——有机相的密度。

有机碳吸附系数 K_{oc}

有机化学品在土壤或沉积物之间的分配,不仅取决于化学品的理化性质,同时也取决于土壤和沉积物本身的组成和特性。通常用一个与土壤和沉积物性质无关的参数 K_{oc} 来代表化学品被吸附的趋势。 K_{oc} 可以看作是土壤或沉积物中单位质量有机碳所吸附的化学品量与化学品在单位体积溶液中的量达到平衡时的比值:

$$K_{oc} = \frac{\text{被吸附的有机物量}(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})}{\text{化学品在溶液中的浓度}(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})}$$

测定吸附系数优先采用的方法是,至少要用一种土壤或一种沉积物来测定一条吸附等温线,使用待测化学品的 6 个不同的初始浓度按照一定的比例使其与土壤和沉积物混合,摇动溶液大约 48 h,使其达到平衡,测定化学品在液相和固相中的浓度,把吸附量 $q_s = x/m$ (被吸附化学品的质量(μg)/土壤或沉积物的质量(g))和溶液浓度 c ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)代入 Freundlich 吸附等温式中以确定吸附系数 K 和参数 n 。

$$q_s = \frac{x}{m} = Kc^{1/n} \quad (2-18)$$

该方程中 $1/n$ 的值可低至 0.3 和高至 1.7, 但是一般在 0.7 ~ 1.1 之间。

如果能够测出一种特定土壤和沉积物的 K_d 值, 则可以按照下式计算吸附系数:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{[OC]} \times 100 \quad (2-19)$$

这里 $[OC](\%)$ 代表土壤或沉积物中有机碳的含量。许多研究表明, 用这种方法得到特定化学品的 K_{oc} 是固定的, 可以说与所用的土壤或沉积物的类型无关。从大量不同土壤或沉积物所得到的数值来看, 一般产生 10% ~ 140% 的不确定性。

必须注意到上两式所含 K_{oc} 的意义,如果吸附等温线是非线性的,则从上式得到的值不同于从单一数据点和式(4-1)所得到的 K_{oc} 值。

一些早期研究土壤吸附系数的报告是以土壤中的有机质为基础(K_{om}),而不是以土壤中的有机碳为基础(K_{oc})。由于土壤或沉积物中的有机碳可以直接测定,所以人们宁可用 K_{oc} 来表示。有机质与有机碳的比率,从一种土壤到另一种土壤稍有变化,但是如果两者必须进行转换时,常假设其比值为 1.724,即 $K_{oc} = 1.724 K_{om}$ 。

土壤/沉积物吸附系数的估算

所有估算 K_{oc} 的方法都与化学品的一些理化性质——水溶解度(S)、辛醇/水分配系数、水生生物富集因子(BCF)或等张比容(P)有关,其相关性用很多数据得到的回归方程表征,通常以对数的形式表现出来:

$$\lg K_{oc} = a \lg(S, K_{ow} \text{ 或 } BCF) + b \quad (2-20)$$

式中: a 和 b 是常数;等张比容可以直接与 $\lg K_{oc}$ 回归。

其中辛醇/水分配系数应用得最多,已经报道的方程很多,每一个方程都来自不同的数据,代表着不同的化学品。这些化学品有的是杀虫剂、除草剂、杀菌剂,或结构上与其相似的化合物。有关芳烃和多环芳烃方面的工作报道的也很多。

已经有很多 K_{oc} 值适用于一个或多个回归方程,但是没有一套独立数据(涉及一系列化学品和 K_{oc} 值)来检验方程的精确程度,因此就很难确定孰优孰劣。一般来说可以采用以下几点标准来检验:① 用于回归方程中的化学品或化学品种类;② 方程设计的 K_{oc} 范围;③ 方程的拟合程度(用相关系数 r^2 表示)。

用这些方程中的任何一个估算 K_{oc} 值的误差,一般小于一个数量级(即小于 ± 10 系数),这种估算的 K_{oc} 值可以用于环境体系,只要该体系与正常的实验条件没有多大差别(如温度、土壤 pH、化学品浓度、盐浓度等等)①。企图外推到超出这些条件的范围时,则导致更大的误差。

研究实例

1. 通过实验确定土样对TCE的吸附平衡时间，分析TCE随时时间在气液固三相中的变化规律。
2. 通过静态吸附平衡实验探讨实验土样对TCE的吸附模式，讨论影响吸附的主要因素，分析TCE在土壤和水相的分配规律。
3. 通过对土壤有机碳聚合形式对吸附行为影响研究，讨论不同的有机碳聚合形式对有机物吸附的差异。

内容提要

1

绪论

2

样品采集与实验精度保证

3

土壤/沉积物对三氯乙烯的吸附特征

4

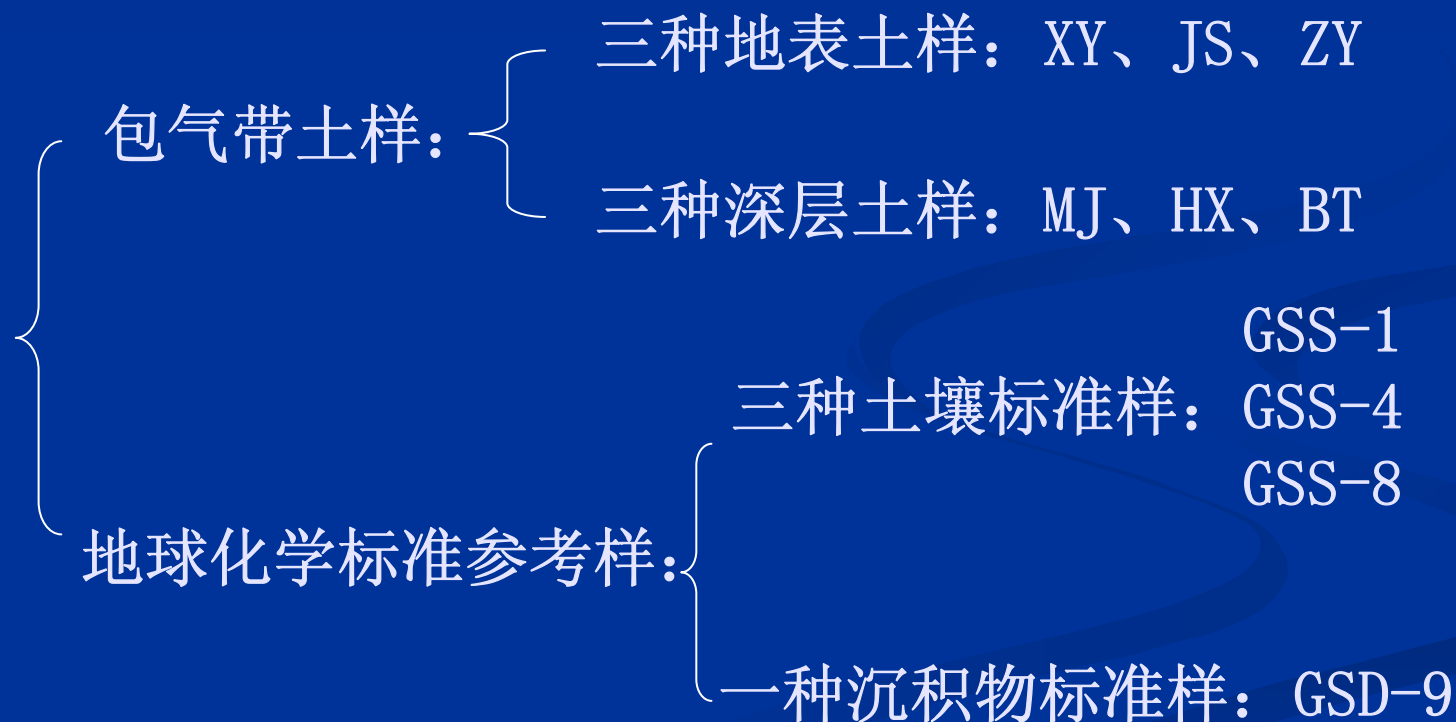
土壤/沉积物性质对三氯乙烯吸附行为的影响

5

结论与建议

土样的采集

土壤/沉积物样品的选择主要考虑土样能有代表性地覆盖研究区的土样性质，主要选择两类土样：



土样的制备

一级土样

1. 去除杂质
2. 自然风干
(灭菌烘干)
3. 研细过筛

表示为:

XY

GSS-1

二级土样

40℃
过氧化氢
恒温水浴



无气泡产生

表示为:

XYC

GSS-1C

三级土样

腐殖质
(软碳)
石英砂
(无机)
高岭土
(粘土矿物)

表示为:

XYP

GSS-1P

土样的物化性质

与吸附有关的土壤物化性质主要有：pH值、含水量、总有机碳含量、阳离子交换容量、样品矿物组成。

表1 土样全岩成分分析

矿物种类和含量 (%)							粘土 矿物 总量 (%)
编号	石英	钾长 石	斜长 石	方解 石	白云 石	角闪 石	
ZY	37.9	11.1	21.3	4.8	3.4	11.7	19.8
XY	41.0	6.0	15.5	10.7	1.5	2.3	23.0
JS	39.8	8.0	15.7	4.2	0.8	1.1	30.4
GSS-1	42.9	7.8	14.2	/	4.2	/	30.9
GSS-4	25.4	/	/	/	/	/	74.6
GSS-8	44.6	3.9	14.1	12	1.0	/	24.4
GSD-9	49.0	3.5	9.8	5.4	7.0	/	25.3

土样的物化性质

表3 各级土样有机碳含量统计表

土样编号	一级土样	二级土样(硬碳)	三级土样
XY	1.269	0.634(50%)	0.635
ZY	2.565	0.488(19%)	2.077
JS	3.215	0.474(15%)	2.741
GSS-1	1.831	0.310(17%)	1.665
GSS-4	0.702	0.153(22%)	0.715
GSS-8	0.318	0.256(80%)	0.294
GSD-9	1.216	0.407(33%)	1.176

注：上表中二级土样的有机碳我们认为是“硬碳”，一级土样减去二级土样所得就是“软碳”的含量。

实验精度保证

1. 实验器材的选择:

棕色下口瓶、全玻璃注射器、玻璃顶空瓶

2. 实验溶液的配制:

TCE是疏水性有机污染物，难溶于水，用甲醇助溶:

- a. 甲醇基本不被土样吸附;
- b. 配制出的溶液均匀稳定;
- c. 甲醇: 水<1:100时以上效果较好。

3. 样品测试仪器:

美国惠普HP-6890气相色谱仪，带有7694E顶空进样器和HP-0601化学工作站，检出限为0.05ug/L。

内容提要

1

绪论

2

样品采集与实验精度保证

3

土壤/沉积物对三氯乙烯的吸附特征

4

土壤/沉积物性质对三氯乙烯吸附行为的影响

5

结论与建议

确定吸附平衡时间

1. 实验准备:

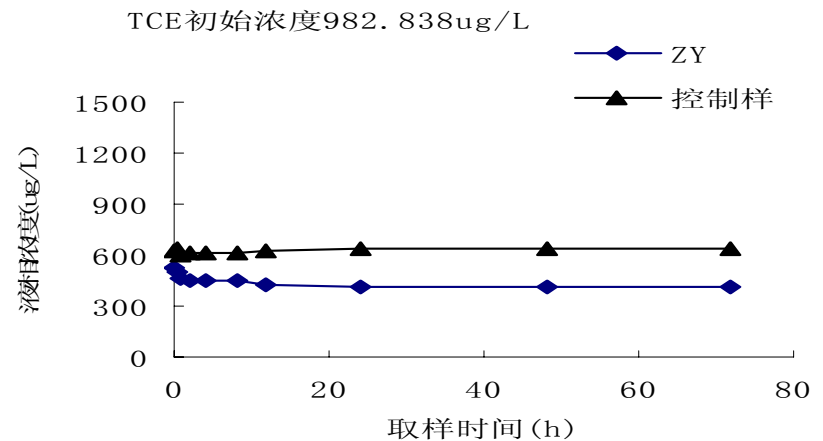
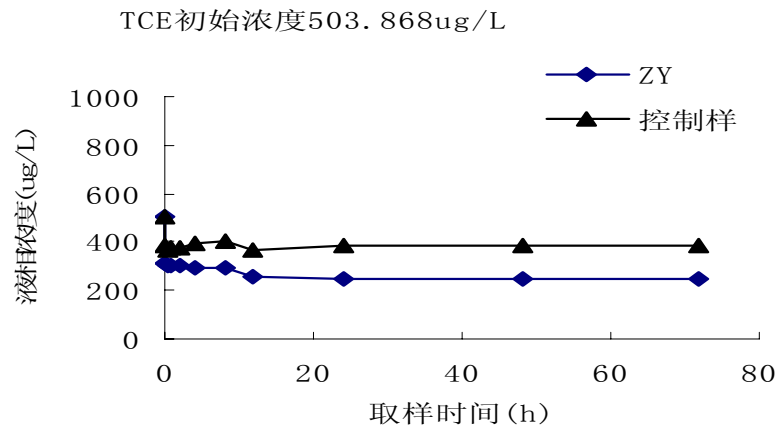
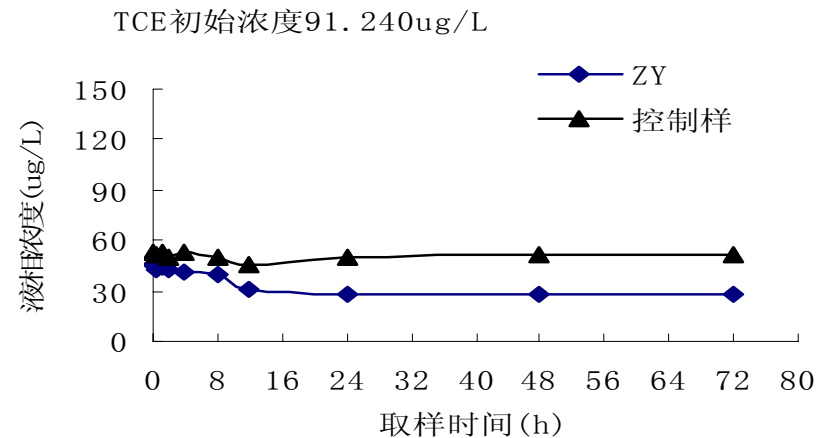
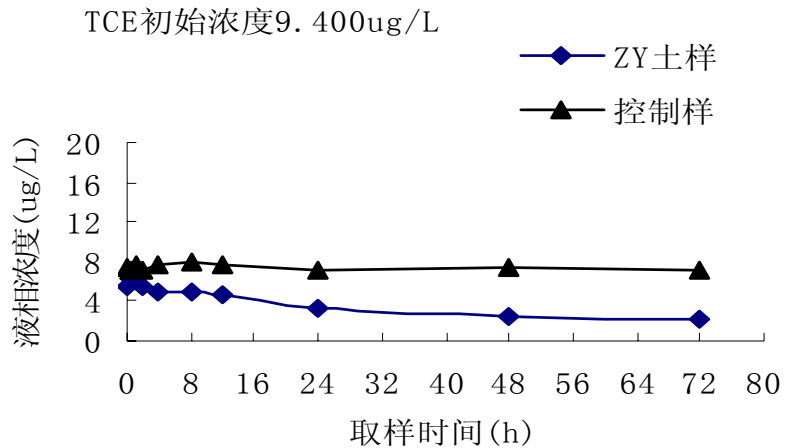
- a. 实验土样ZY、XY、JS (GSS-1、GSS-4、GSS-8、GSD-9)
- b. TCE浓度 (ug/L) : 10, 100, 500, 1000 (10, 1000)
- c. 实验温度: $16 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ($22 \pm 1^{\circ}\text{C}$)

2. 实验步骤:

- a. 分别取2g (1g) 土样放入20ml顶空瓶, 以不加土的瓶为空白控制样。
- b. 注入10ml TCE溶液, 压盖密封, 以180rpm恒温振荡。
- c. 在取样时间时取出20ml顶空瓶, 以3200rpm离心20min, 取出5ml上清液注入10ml顶空瓶, 压盖密封, 上机测试。

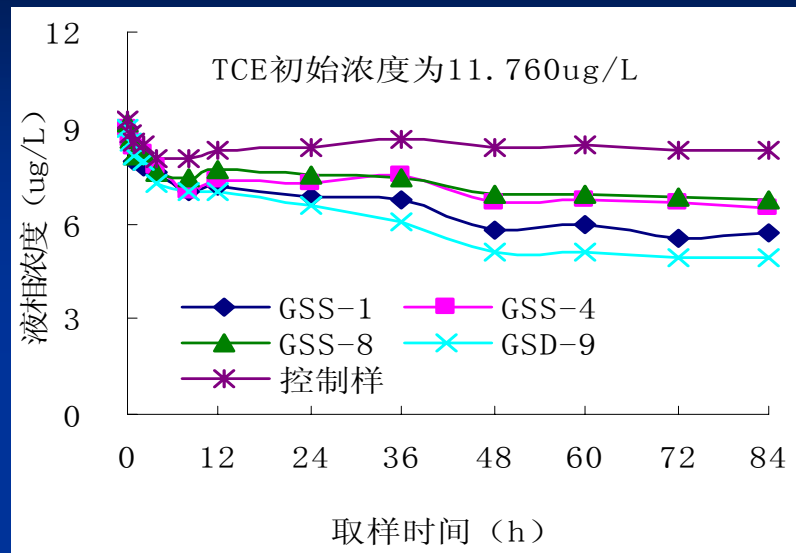
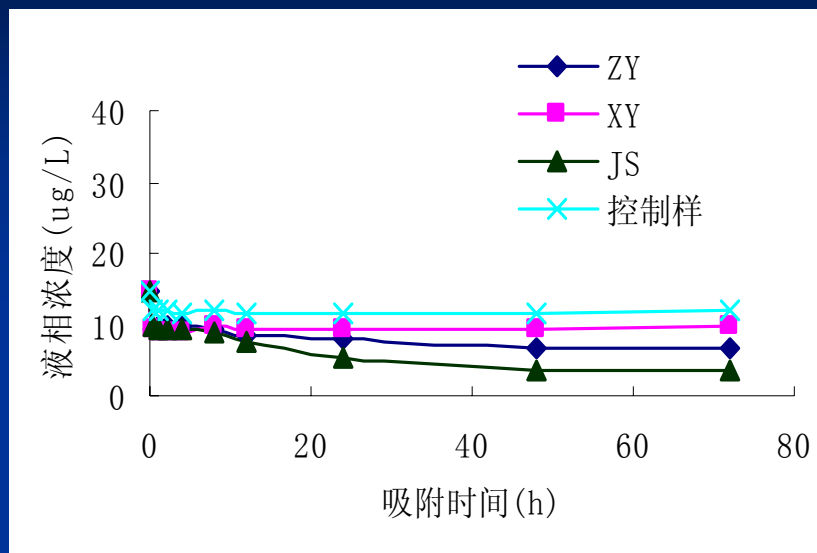
确定吸附平衡时间

1. 实验结果分析:a. 同一土样、不同TCE浓度的吸附平衡时间:

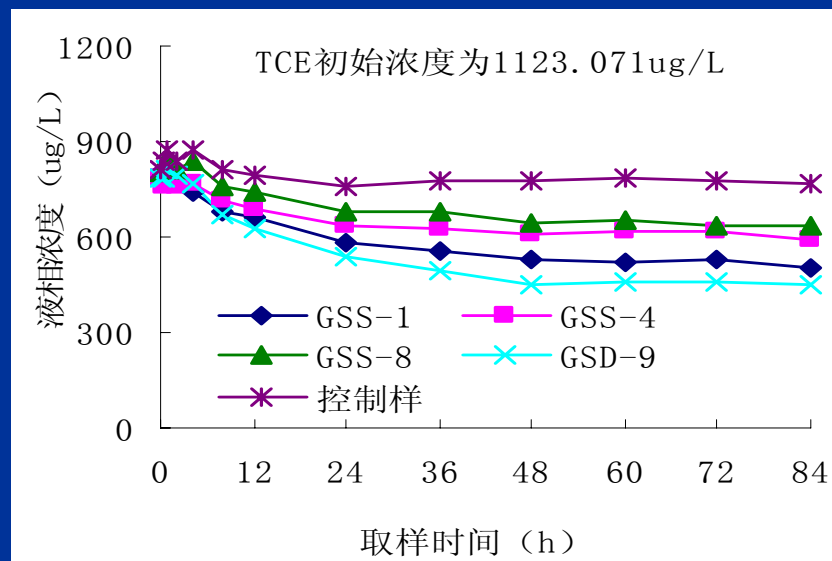


确定吸附平衡时间

b. 15 $\mu\text{g/L}$ 的TCE溶液浓度下，不同土样的吸附平衡时间：



c. 标准参考样在高低两个TCE浓度下的吸附平衡时间：



1. 同浓度，foc越大时间越长：
 2. 同foc，浓度越低时间越长。
- 综上，对于所研究土样，48h能够达到吸附平衡！

确定等温吸附模型

1. 实验准备:

- a. 实验土样: 所有一级土样
- b. TCE溶液浓度范围 (ug/L) : 15~1000 (15~3200)
- c. 实验温度: $16 \pm 1^\circ\text{C}$ ($22 \pm 1^\circ\text{C}$)

2. 实验步骤: 与3.1一致。

3. 数据分析: 采用最常用的三种等温吸附模型。

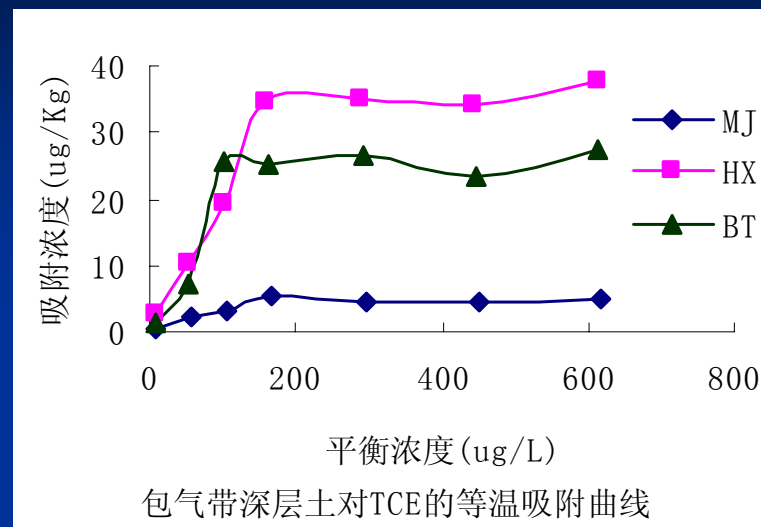
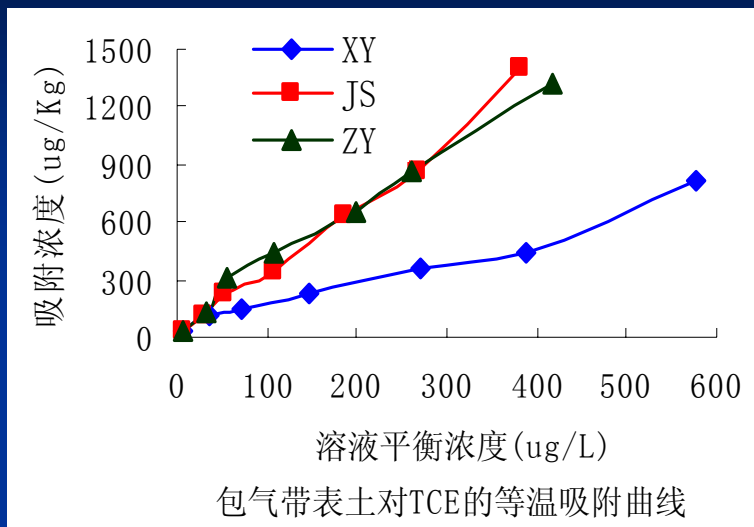
线性模型: $q = bC_e + a$

非线性模型: {

- Freundlich模型: $q = K_F C_e^n$
- Langmuir模型: $\frac{q}{Q} = \frac{\alpha C_e}{1 + \alpha C_e}$

确定等温吸附模型

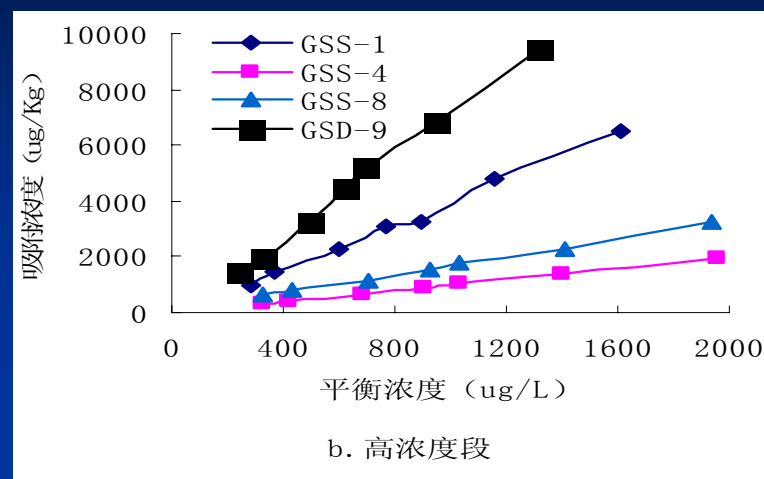
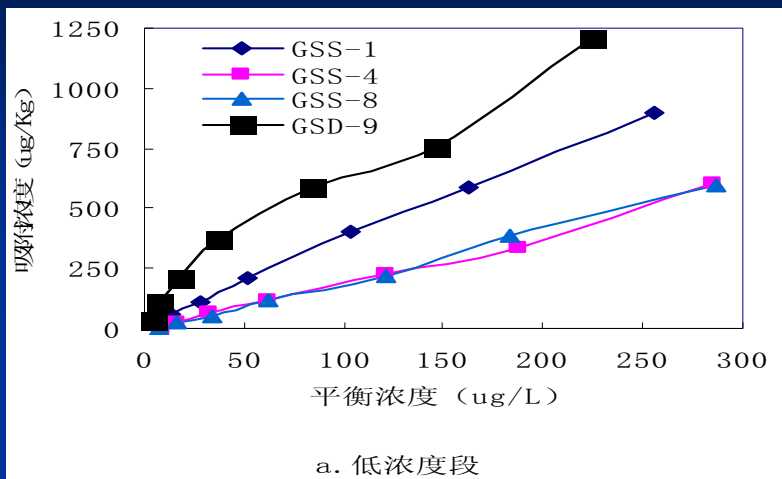
1. 包气带土样实验结果分析:



土样	线性方程	相关系数R ²
XY	$q=1.245C_e+35.894$	0.9738
JS	$q=3.474C_e+12.723$	0.9910
ZY	$q=3.070C_e+48.002$	0.9900
MJ	$q=C_e/(0.168C_e+19.943)$	0.9217
HX	$q=C_e/(0.023C_e+2.312)$	0.9426
BT	$q=C_e/(0.029C_e+4.171)$	0.8982

确定等温吸附模型

2. 标准参考样实验结果分析:



$$K_d = \frac{q}{C_e}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

土样	线性方程	相关系数R ²	logKd	logKoc
GSS-1	q=3.5019C _e +14.356	0.9970	0.482±0.051	2.288±0.051
GSS-4	q=2.0771C _e -14.051	0.9913	0.122±0.460	2.294±0.460
GSS-8	q=2.1416C _e -17.439	0.9969	0.140±0.399	2.657±0.399
GSD-9	q=4.9141C _e +101.19	0.9754	0.802±0.229	2.832±0.229
GSS-1	q=4.1401C _e -166.95	0.9948	0.514±0.531	2.668±0.531
GSS-4	q=1.4756C _e +262.94	0.9877	0.226±0.065	2.412±0.065
GSS-8	q=1.6080C _e +82.607	0.9958	0.208±0.048	2.735±0.048
GSD-9	q=7.5022C _e -323.06	0.9964	0.728±0.049	2.747±0.049

有机碳含量对吸附行为的影响试验

1. 包气带地表土实验结果如图:

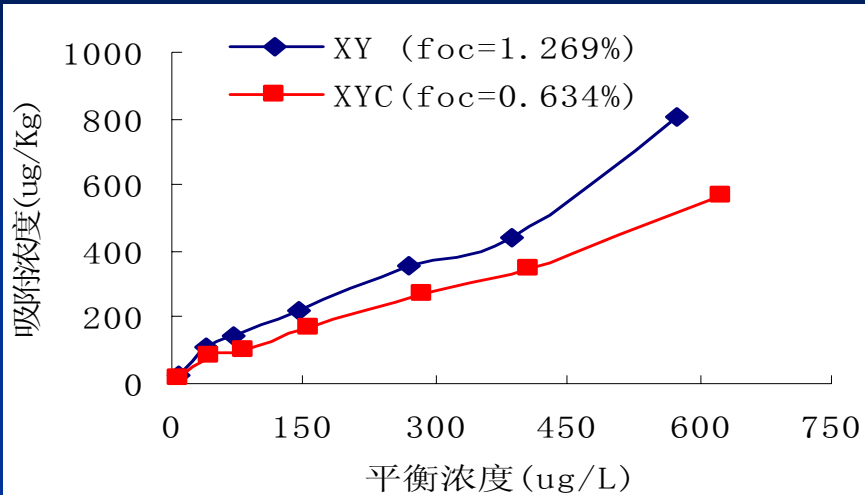


图3-6(a) XY土样TCE等温吸附线

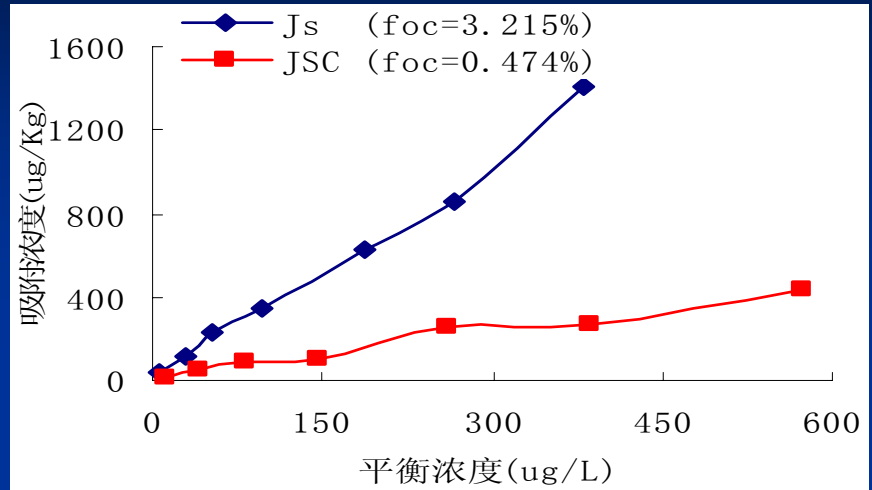


图3-6(b) JS土样TCE等温吸附线

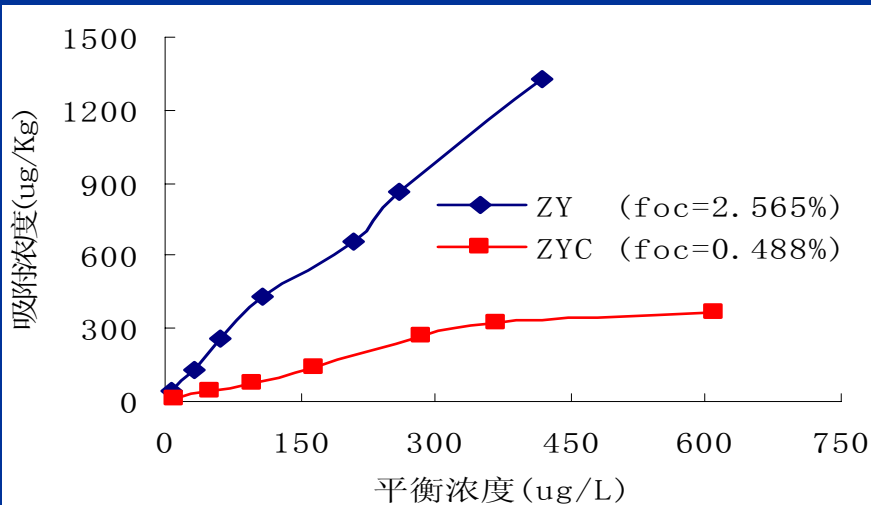


图3-6(c) ZY土样TCE等温吸附线

1. Foc相差越大对吸附影响越大;
2. 同一土样, 有机碳含量高, 则TCE吸附浓度较大, 反之亦然。

有机碳含量对吸附行为的影响试验

2. 标准参考样实验结果如图:

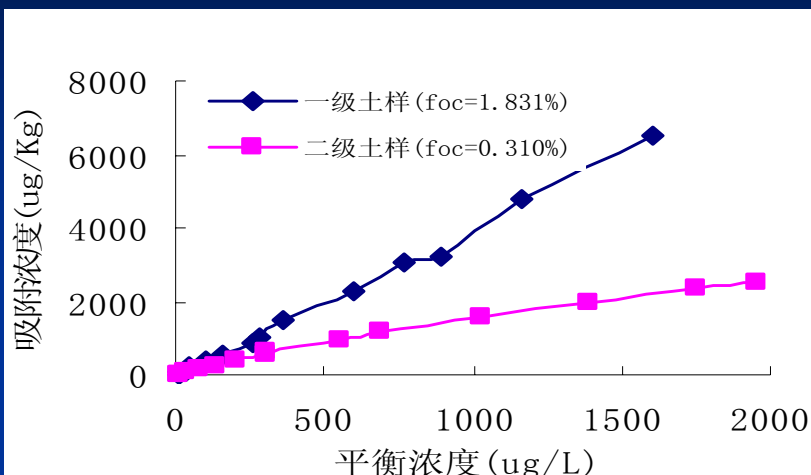


图3-7 (a) GSS-1 土样TCE等温吸附线

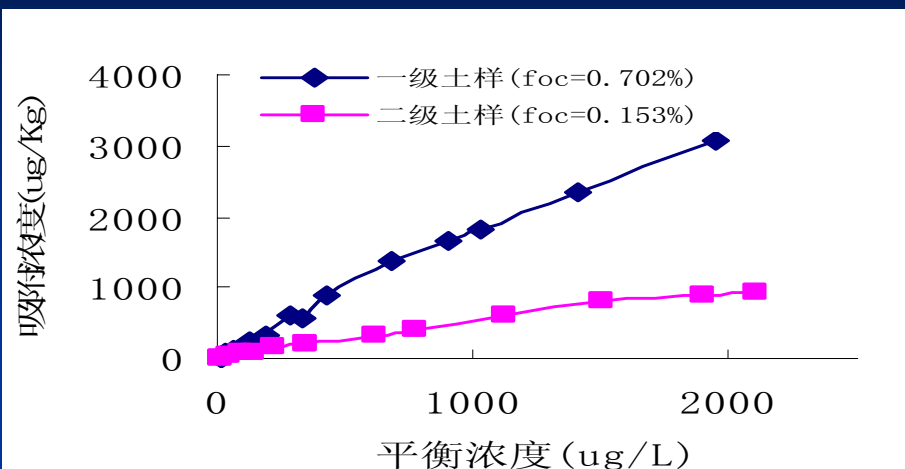


图3-7 (b) GSS-4 土样TCE等温吸附线

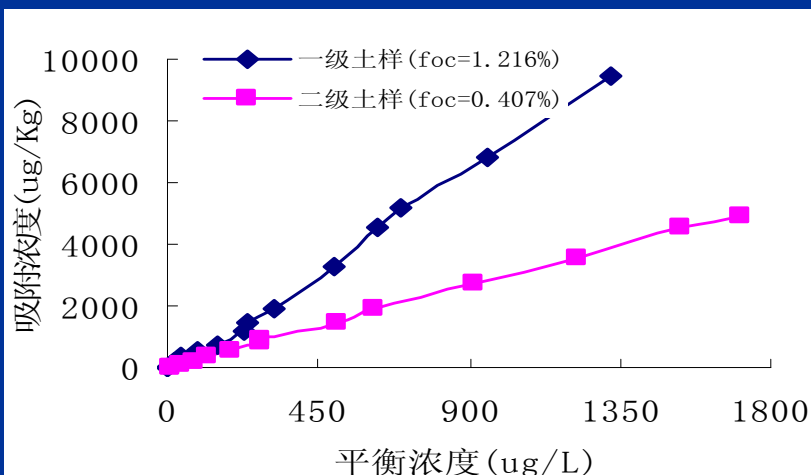


图3-7 (d) GSD-9 土样TCE等温吸附线

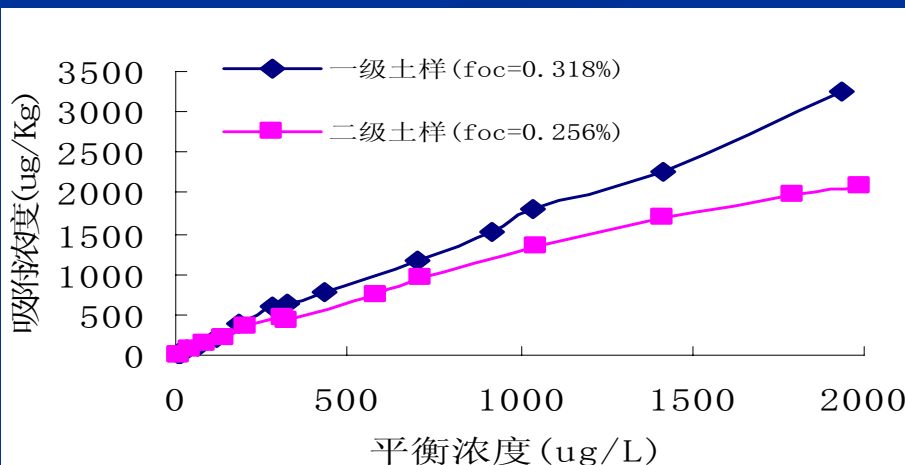


图3-7 (c) GSS-8 土样TCE等温吸附线

处理前后均符合线性，有机碳聚合形式对吸附影响不明显。

TCE归宿行为量化分析

由于试验过程中严格控制了挥发和生物降解，因此TCE在气、液、固三相中总量保持不变。

实验中，**TCE**初始浓度 C_0 、平衡浓度 C_e 和控制样平衡浓度 C_k 均可直接测得，可以求得任一实验浓度下目标污染物的液相存留百分含量 P_d 、挥发百分含量 P_v 和吸附百分含量 P_s 。

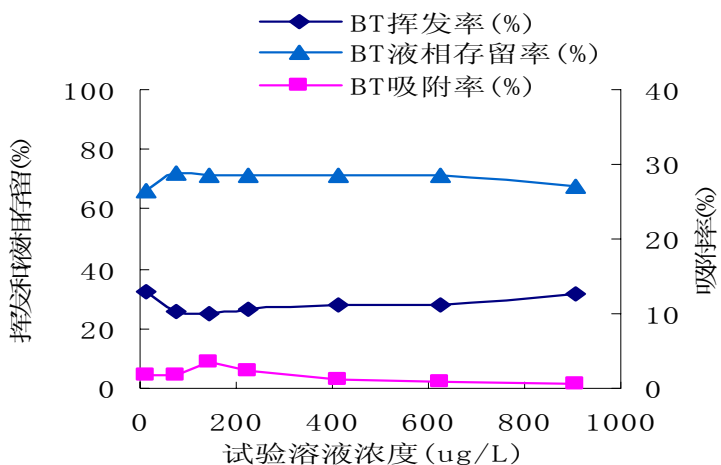
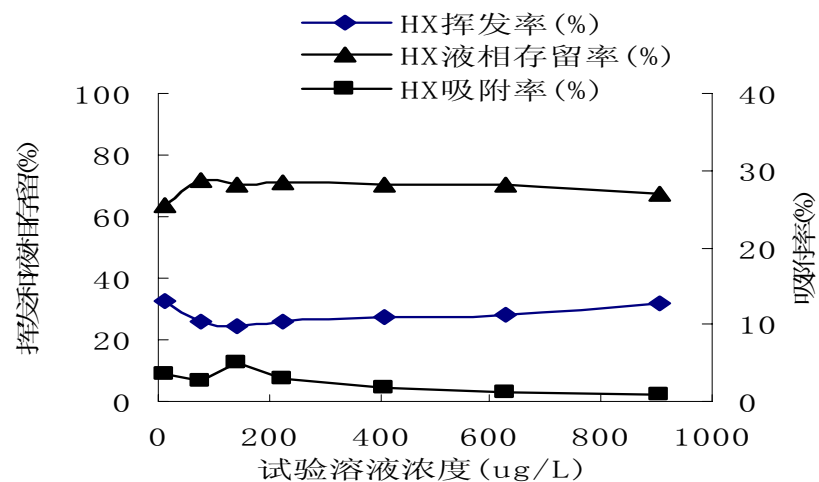
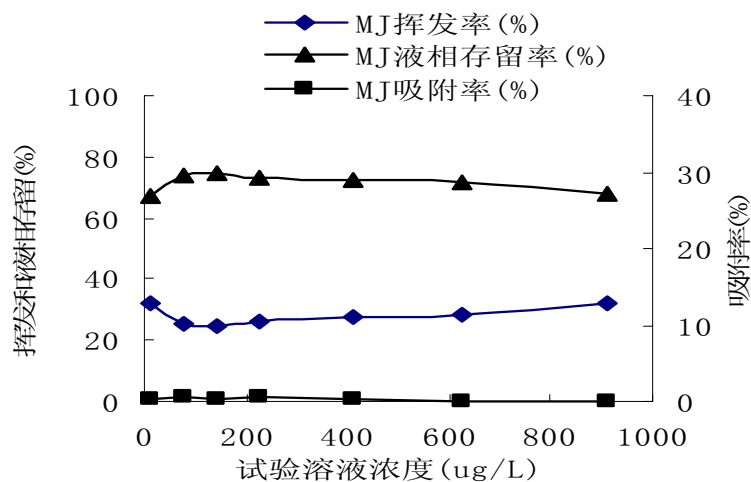
$$P_v = 100 \times (C_0 - C_k) / C_0$$

$$P_s = 100 \times (C_k - C_e) / C_0$$

$$P_d = 100 \times C_e / C_0$$

TCE归宿行为量化分析

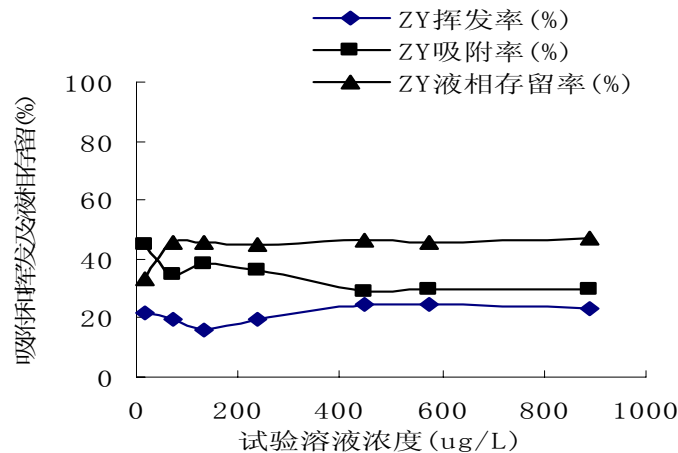
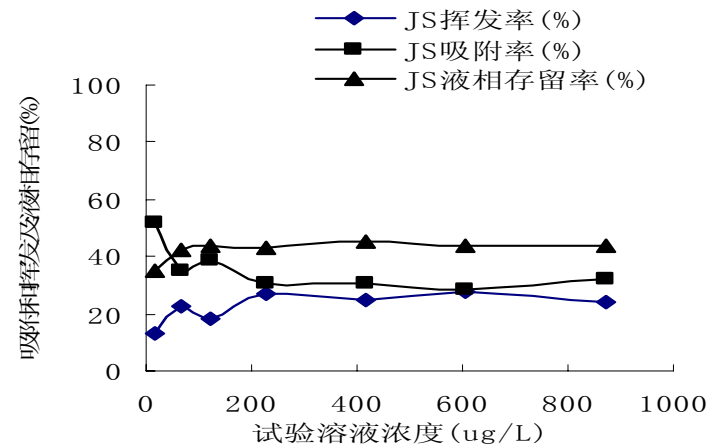
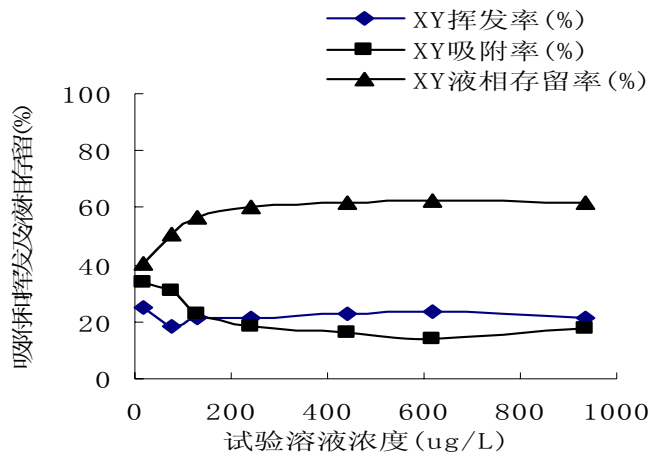
下面为包气带深层土的三相分配图：



三种包气带深层土样在吸附平衡后，吸附率均低于10%，挥发率在20%左右，液相存留率均高达70%。

TCE归宿行为量化分析

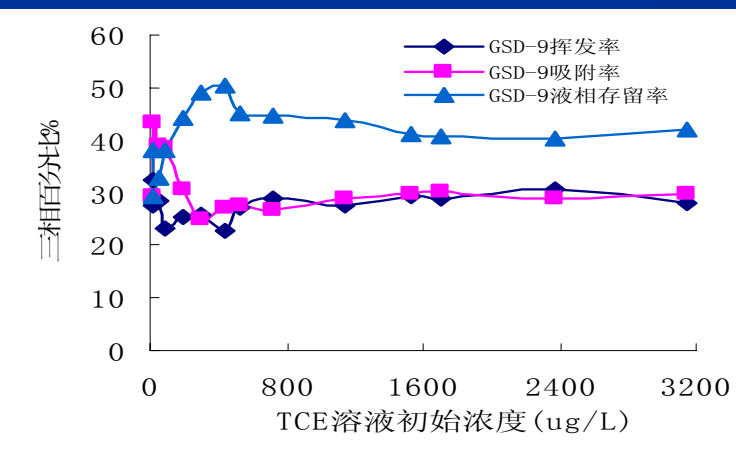
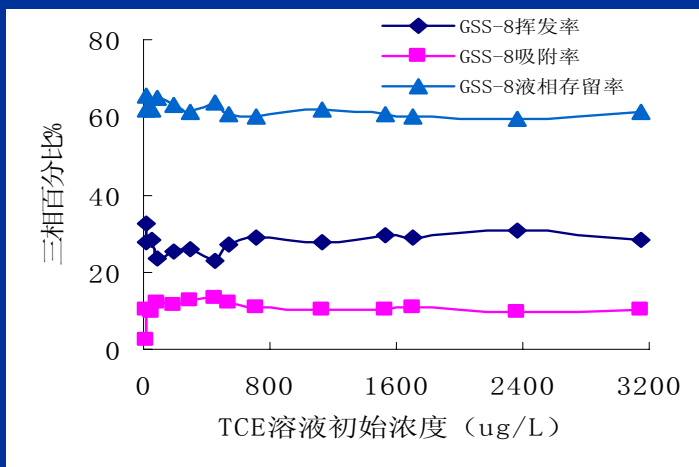
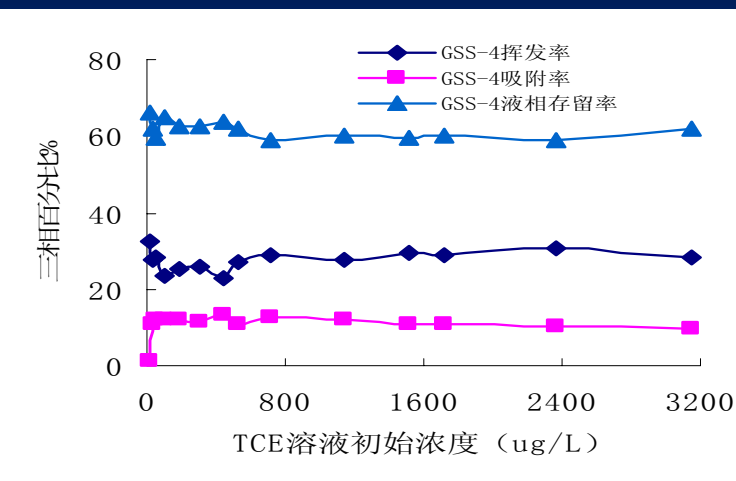
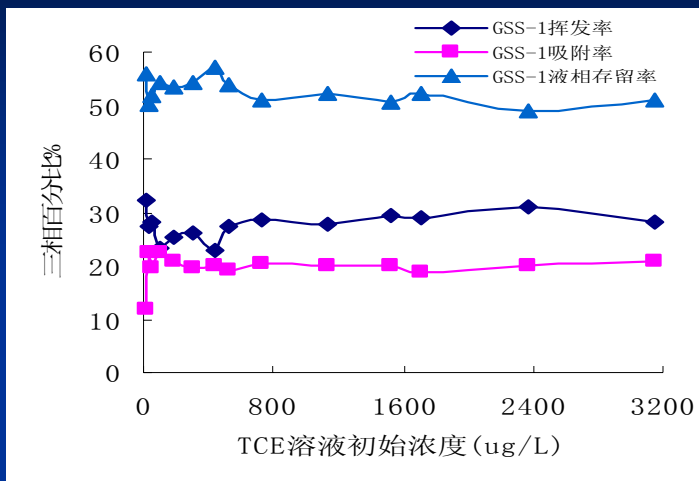
下面为包气带地表土的三相分配图：



ZY土样吸附率从50%降至20%；
XY土样吸附率从40%降至20%；
JS土样吸附率从50%降至30%。

TCE归宿行为量化分析

下面为标准参考样的三相分配图：



1. 吸附率远小于挥发率和液相存留率。GSD-8吸附率最大。
2. TCE浓度小于500ug/L时，吸附率有波动，GSD土样吸附率从45%下降到30%。

内容提要

1

绪论

2

样品采集与实验精度保证

3

土壤/沉积物对三氯乙烯的吸附特征

4

土壤/沉积物性质对三氯乙烯吸附行为的影响

5

结论与建议

土壤颗粒对吸附行为的影响

依据土壤粒径含量划分土壤类别的标准（美国制）可以把土壤分成砂土、壤土、粘土三大类和十一级。



一般认为，土壤中小于0.002mm的颗粒为粘粒，其所含的二氧化硅等不宜吸附的晶状矿物比较少；粘粒粒径小，单位体积土的表面积巨大。

分析结论：

1. 包气带土样中粘粒含量最高的MJ土样吸附能力较弱，ZY和XY土样吸附能力较强。
2. 4种标准参考样的吸附能力并不随粘粒含量的趋势而变化含粘粒最高的GSS-4土样吸附能力反而最弱。

综上，吸附能力与颗粒大小无明显关系！

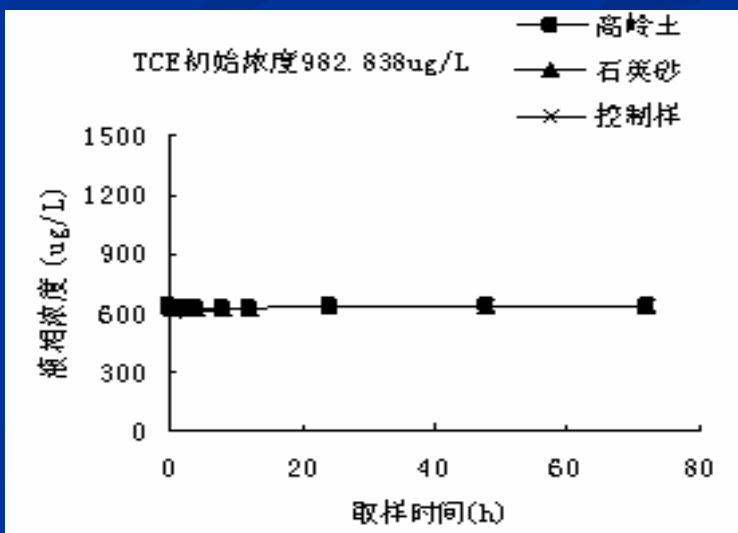
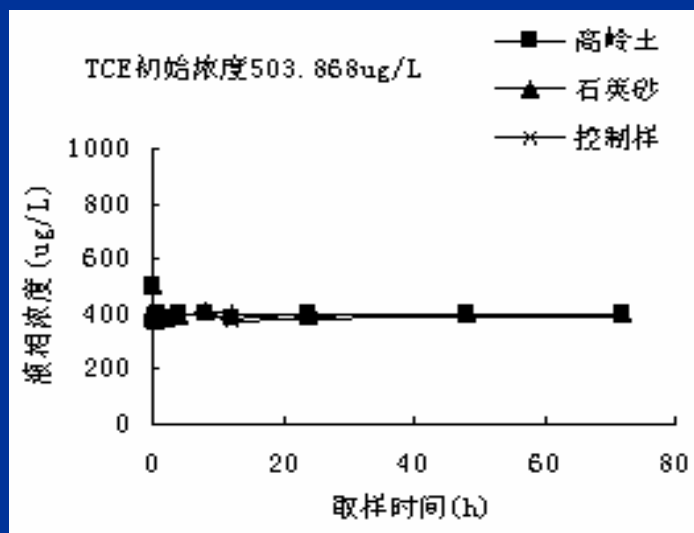
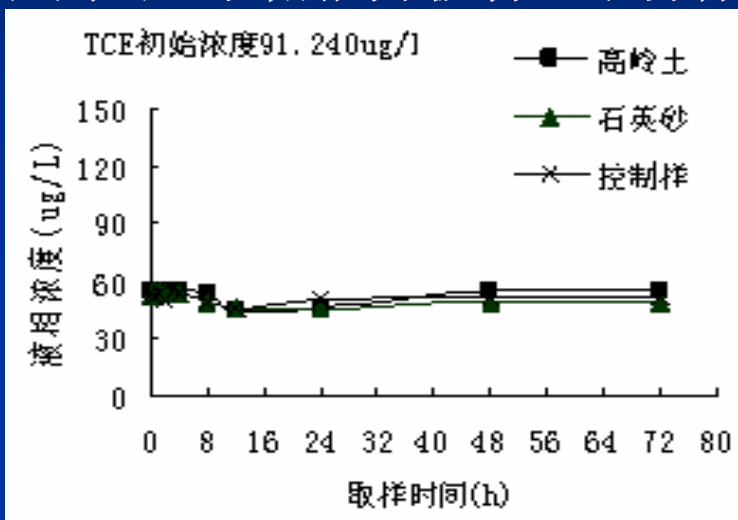
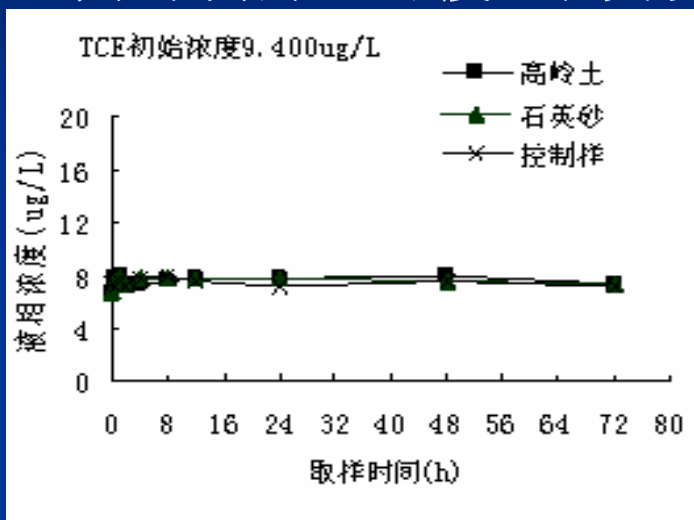
土壤物化性质对吸附行为的影响

土样编号	pH值	含水量 (%)	CEC (cmol/100g)	foc (%)
ZY	7.99	1.8	23.60	2.565
XY	7.86	2.4	14.16	1.269
JS	7.67	1.6	19.40	3.215
MJ	6.69	1.4	4.68	0.020
HX	6.74	0.3	4.72	0.091
BT	6.68	0.5	6.29	0.022
GSS-1	6.15	0.6	21.30	1.831
GSS-4	6.24	0.4	7.88	0.702
GSS-8	8.95	0.3	6.60	0.318
GSD-9	8.99	0.5	17.51	1.216

1. 10种土样的吸附能力和pH之间没有明显关系。
2. 含水量与吸附无关。
3. $CEC = 5.4563(foc) + 5.6051$, 相关系数为0.8921 (包气带土)
 $CEC = 10.651(foc) + 2.4928$, 相关系数为0.9382 (标准参考样)

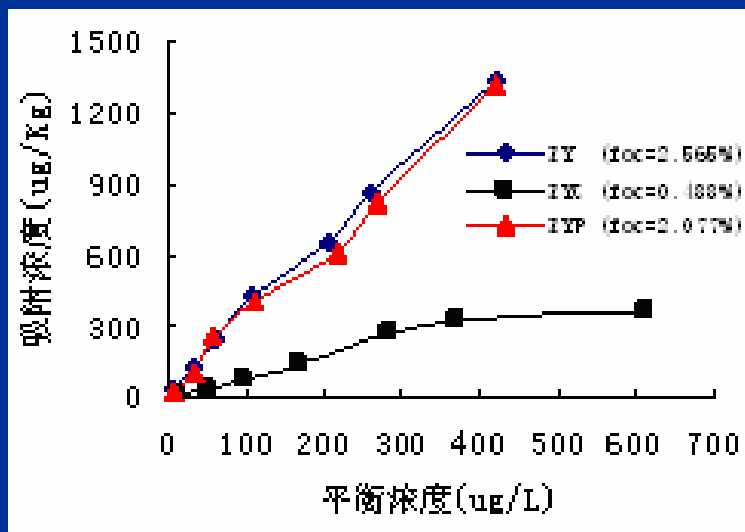
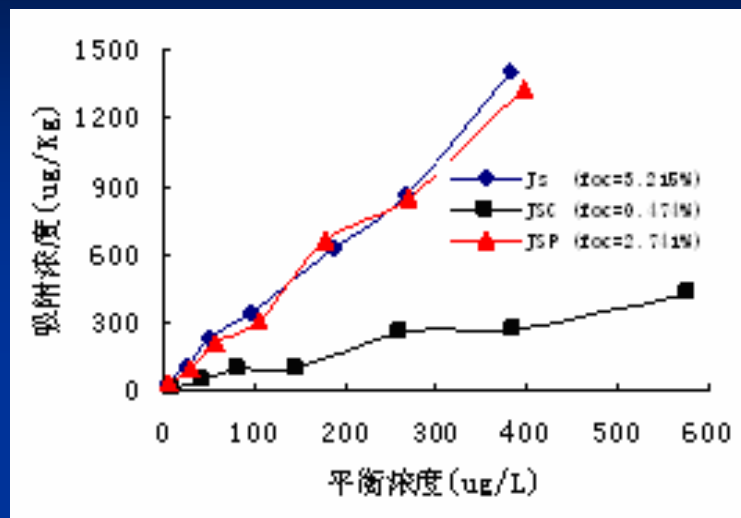
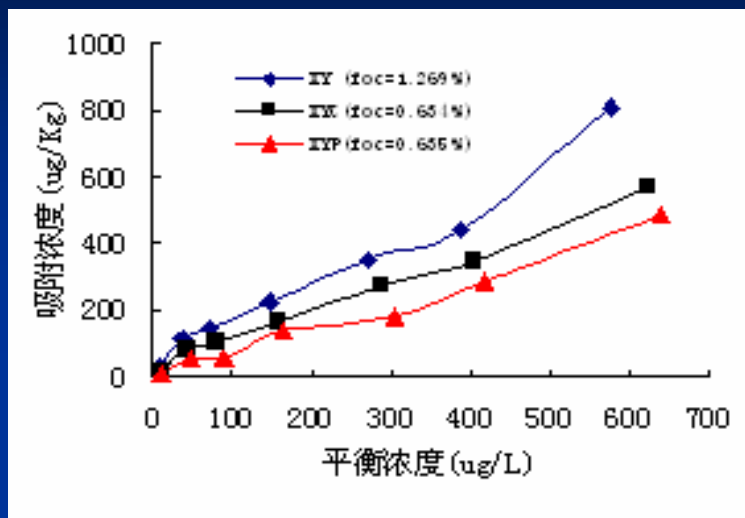
土壤物化性质对吸附行为的影响

4. 无机矿物和粘土成分对吸附的影响分别用石英砂和高岭土做了近似验证。对于不同的TCE浓度，石英砂和高岭土吸附能力极弱，不易体现。



土壤物化性质对吸附行为的影响

5. 包气带地表土有机碳组成和含量对TCE吸附行为的影响:



1. JS和ZY土样低聚碳含量达到80%，三级土样与一级土样的吸附特征相近，表现出以低聚碳吸附为主。
2. XY土样有机碳中高、低聚碳各占50%，三级土样与二级土样的吸附能力相近，表现出高、低聚碳的吸附能力均等。

土壤物化性质对吸附行为的影响

6. 四种标准参考样有机碳组成和含量对TCE吸附行为的影响:

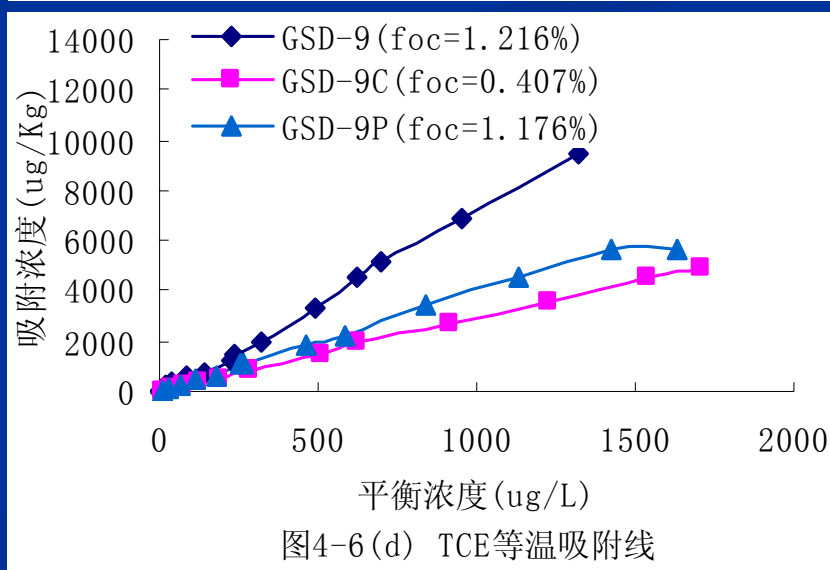
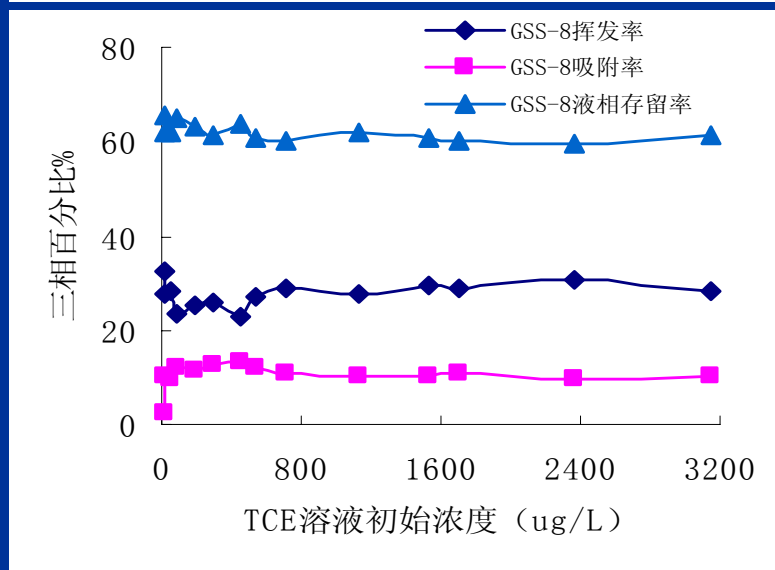
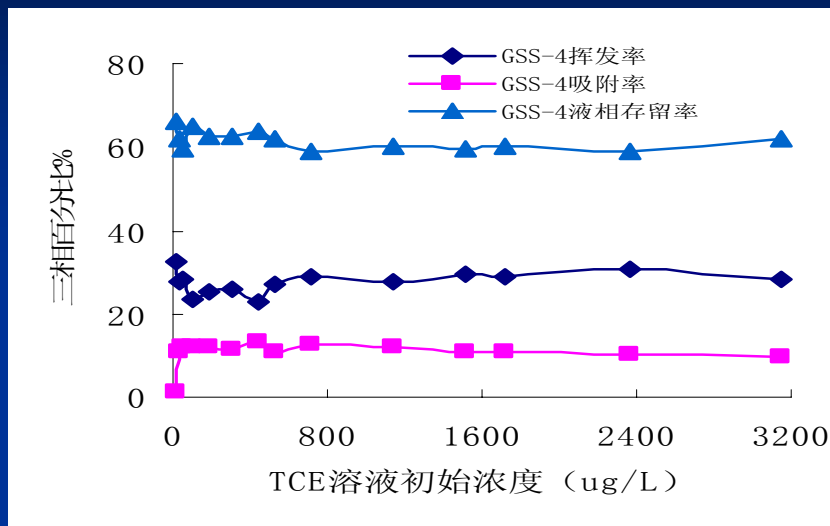
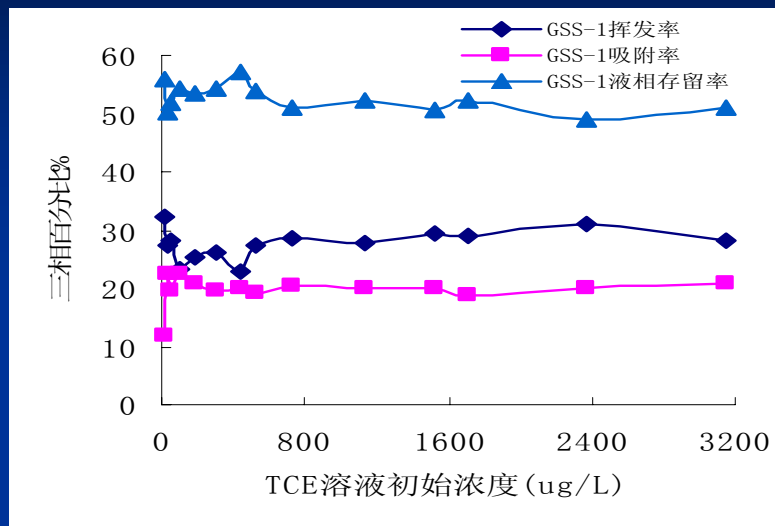


图4-6(d) TCE等温吸附线

有机碳含量与土样吸附能力的关系

1981年，McCarty等提出 f_{oc} 阈值 f_{oc}^* 理论。

f_{oc}^* 的大小与固体介质的比表面积 S_a 和有机化合物的 K_{ow} 有关

$$f_{oc}^* = \frac{S_a}{200 (K_{ow})^{0.84}}$$

TCE的辛醇-水分配系数 K_{ow} 取240mg/g。土壤的比表面积 S_a 可由实验得出的经验公式大体估算。颗粒粒径小于0.01mm的比例 b 与土样的比表面积存在以下关系式

$$S_a = 500b + 50$$

有机碳含量与土样吸附能力的关系

ZY、JS、GSS-1、GSS-4、GSS-8

所考察5个土样的粒度分布中b值最大约为70% (GSS-4)，最小约为18% (ZY)。

最小 $foc^* \approx 0.7\%$ ，最大 $foc^* \approx 2.0\%$



阈值区间：

$$0.7\% < foc^* < 2.0\%$$

当 $foc < 0.7\%$ 时，无机矿物成分吸附TCE的量比较大：

当 $0.7\% < foc < 2.0\%$ 时，无机矿物吸附变弱，有机质吸附变强；

当 $foc > 2.0\%$ 时，有机物质成为吸附主力。

内容提要

1

绪论

2

样品采集与实验精度保证

3

土壤/沉积物对三氯乙烯的吸附特征

4

土壤/沉积物性质对三氯乙烯吸附行为的影响

5

结论与建议



研究结论

- (1) CEC和有机碳含量线性相关，即与吸附存在关系，可表征吸附能力。
- (2) 本实验条件下，石英砂和高岭土对TCE基本无吸附作用，或吸附极弱不易体现。

(3) 在整个实验浓度范围内：

土样对TCE的吸附能力主要跟 土样有机碳含量有关。

包气带地表土和标准参考样对TCE的吸附曲线呈较强的线性，线性相关系数均在0.97以上。

包气带深层土对TCE的吸附曲线的非线性明显，非线性吸附方程用Langmuir式进行拟合相关性较好，相关系数为0.8982~0.9426。

研究结论

(4) 有机碳的聚合形式对**TCE**的吸附影响较小。高聚碳和低聚碳对**TCE**的吸附能力基本相同。土壤总有机碳对**TCE**的吸附量，等于低聚碳和高聚碳吸附量之和。

(5) TCE归宿的量化分析结果表明， 吸附量变化较大， TCE吸附率在5%~50%；液相存留率也波动较大， TCE的液相存留率在30%~60%； TCE挥发率约占1/3。

(6) 在TCE吸附过程中， 存在一个有机碳含量的阈值区间， 对于ZY、JS、GSS-1、GEE-4 和 GSS-8 这五个土壤样品来说， 有机碳含量在0.7%~2.0%这个区间就是TCE吸附的阈值区间， f_{oc} 低于0.7%时， 无机矿物吸附占较大比例， f_{oc} 高于2.0%时， 主要以有机质吸附为主。

存在问题与建议

- (1) 批吸附实验方法的完善，尤其是空白控制样的实际比对作用，
- (2) 对有机碳聚合物的微观结构的研究。由于时间和实验条件所限，实验中未将已经分离的有机碳聚合形式的微观结构做进一步深入研究。
- (3) 利用高岭土和石英砂代替粘土成分和其它矿物成分做了部分实验，这种矿物代替有一定的局限性。
- (4) 沉积物样品明显比土壤样品的吸附能力强，这说明是沉积物样品的颗粒聚合形式或内部结构与土壤样品不同，而且有利于对TCE的吸附。因此，沉积物的微观吸附行为有待于进一步研究。

地球化学标准参考样

19世纪70年代以后，美国、加拿大和国际原子能机构开始研制。

土壤标准样品 GSS (Geochemical Standard Reference Samples of soil)

GSS-1: 黑龙江小兴安岭南部低山区，东北广大中、低山和丘陵的标
型土壤。

GSS-4: 广西宜山，属亚热带丘陵区，粘性壤土。

GSS-8: 陕西洛川秦家寨，广泛分布于我国中西部地区，浅黄色粉
砂质土

水系沉积物样品 GSD (Geochemical Standard Reference Samples of
Drainage Sediment)

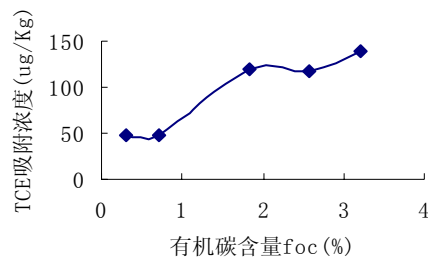
GSD-9: 长江武汉地段上游江心沙滩，沉积物为细沙、泥质粉砂和淤
泥的交互层，以泥质粉砂为主，呈褐色



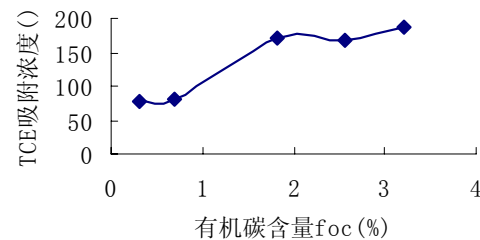
土样粒度统计表

土样编号	取土深度	颗 粒 百 分 比 (%)											土 规 范 定 名
		粒 径 大 小 (mm)											
		>20	20	10	5	2	0.5	0.25	0.074	0.05	0.01	0.005	
m	10		5	2	0.5	0.25	0.074	0.05	0.01	0.005	0.002		
MJ	3	3253411918											粘壤土
HX	5	144541											中 砂
BT	20	5135113											中粗砂
ZY	0	52424.0626.925.74.72.910.5											砂壤土
XY	0	2.92.15.92535.17.37.114.6											粘壤土
GSS-1		112448171215											粉砂质粘壤土
GSS-4		243209953											粘土
GSS-8		254141020											粉砂质粘土
GSD-9		834161725											粉砂质粘土

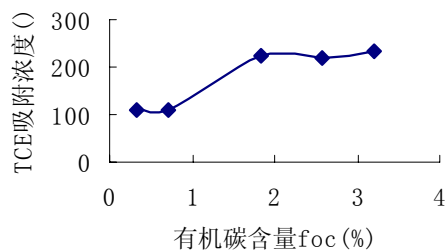




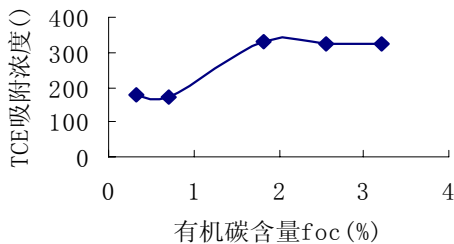
Ce=30ug/L时的关系图



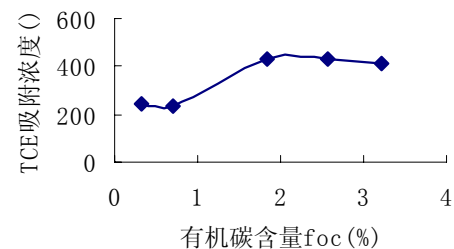
Ce=45ug/L时的关系图



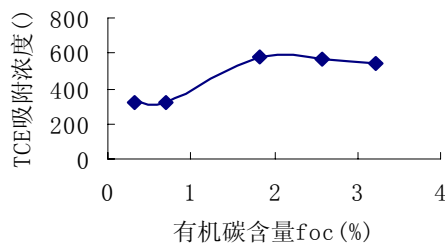
Ce=60ug/L时的关系图



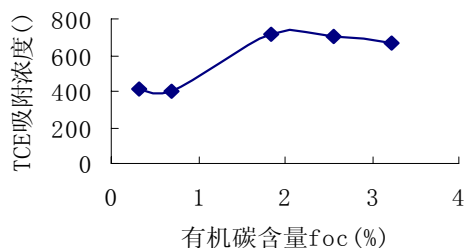
Ce=90ug/L时的关系图



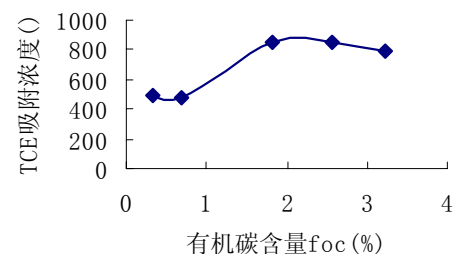
Ce=120ug/L时的关系图



Ce=160ug/L时的关系图



Ce=200ug/L时的关系图



Ce=240ug/L时的关系图