

五氯酚在酸性土壤表面的吸附-解吸特征研究

卞永荣¹ 蒋新^{1*} 王代长¹ 赵振华¹ 孙磊¹ 陈亮² 周道斌³

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所) 南京 210008 ;

2 内蒙古环境科学研究院 呼和浩特 010010 ; 3 国电环境保护研究所 南京 210031)

摘要 本实验研究五氯酚在江西红壤和南京黄棕壤表面的吸附-解吸特征,结果表明:Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程均能较好地描述 PCP 在两种土壤表面的吸附,且黄棕壤表面的最大吸附量大于红壤。用动力学方程对 PCP 在红壤中的吸附过程进行拟合,Elovich 方程、双常数方程和一级动力学方程均得到较好的结果,其相关系数 (R^2) 在 0.96 ~ 0.99 之间,达到极显著水平。Elovich 方程反映出 PCP 在土壤表面吸附的能量非均质分布;而抛物线扩散方程不能描述 PCP 的吸附过程,其相关系数 0.46 ~ 0.48。PCP 在土壤中的解吸率与有机质含量和 pH 值相关,随有机质含量增加,PCP 解吸率降低,即黄棕壤表土<黄棕壤底土,红壤表土<红壤底土;随模拟酸雨的 pH 值降低,土壤因对 PCP 的吸附能力增加,其解吸率降低。

关键词 酸性土壤;五氯酚;吸附与解吸;动力学;模拟酸雨

中图分类号 X131.3; S153

五氯酚 (Pentachlorophenol, 简称 PCP) 是一类广谱性的氯代农药之一,曾被广泛地应用于工农业生产中,如木材防腐、杀菌、除草及防治血吸虫病等。PCP 化学性质稳定,不易降解,决定了它在环境中的残留量相对较高,对环境造成的影响还会持续相当长的一段时间^[1]。因其毒性大,已被列入美国国家环保局 (U. S. EPA) 1977 年公布的 129 种环境优先监测的污染物之一^[2,3]及 PIC 公约名单。

在我国由于血吸虫预防的需要,年生产 PCP-Na 近万吨用来消灭钉螺,在长江中下游十多个省、市、自治区,14800 km² 区域内长期使用^[4]。而这些地方又是我国主要的酸雨区,土壤酸性条件的变化直接影响到其在土壤中的吸附容量和解吸规律^[5~9]。研究 PCP 的吸附-解吸规律可为土壤修复与环境预警机制提供理论依据,对环境污染的防治和生态环境的

保护有着重要的意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别为: (1) 江西鹰潭地区红壤(中国科学院江西红壤生态实验站),发育于第四纪红色粘土母质,其粘土矿物组成以高岭石、铝蛭石为主,一定量的水云母,极少量的三水铝石和云母;(2)南京的黄棕壤,发育于下蜀层。两种土壤的采样剖面分为 0 ~ 20 cm (A 表层土)、40 ~ 60 cm (C 层土),将土样风干,除去草根、石块等杂物,过 2 mm 筛。供试土壤的基本理化性质见表 1 (理化性质的测定见文献[10])。

1.2 试剂

PCP(100 mol/L, 德国 Ehrenstofergongs 公司),

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Properties of the soils tested

土壤	土层编号	深度 (cm)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	CEC	交换性氢 (cmol/kg)	交换性铝	粘粒 (g/kg)	有机质 (g/kg)
红壤	A	0 ~ 20	4.57	3.81	11.2	0.19	5.87	515.4	9.1
	C	40 ~ 60	5.12	3.88	12.6	0.17	5.82	52.35	4.4
南京黄 棕壤	A	0 ~ 20	4.75	3.41	17.46	0.34	4.41	312.1	21.6
	C	40 ~ 60	5.94	4.22	14.88	0.05	0.32	188.6	5.5

基金项目:青年科学基金项目(40201025),国家自然科学基金项目(40071046),国家重点基础研究发展项目(1999011801-3)

* 通讯作者

石油醚(分析纯,杭州炼油厂)、醋酸酐、HNO₃、KCl、H₂SO₄、NaOH、Na₂HPO₃、无水硫酸钠(分析纯,南京化学试剂厂)。

1.3 实验方法

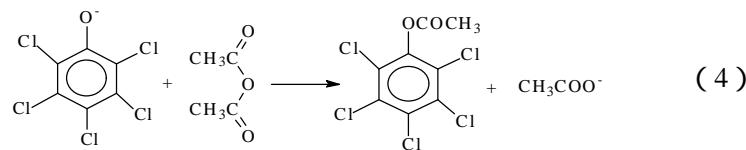
1.3.1 模拟酸雨的配制 根据我国南方红黄壤地区大部分雨水和云水样品的化学成分分析^[11],采用SO₄²⁻:NO₃⁻摩尔浓度比为4:1的H₂SO₄:HNO₃混合液,用去离子水稀释pH值为2.5、3.5、4.5和5.6的模拟酸雨。

1.3.2 批处理吸附平衡实验 分别称取江西红壤(0~20 cm)和南京黄棕壤(0~20 cm)2.50 g于三角瓶中,加入50 ml不同浓度PCP-Na(0、0.4、0.8、1.0、1.2、1.6、2、4、8、12、20、40 mg/L),以KCl溶液(0.1 mol/L)为支持电解质,在SHZ-88台式水浴恒温振荡器(江苏太仓实验设备厂)上以170 rpm震荡3 h,平衡24 h后,抽取40 ml上清液于砂芯抽滤器(汉高)中过0.45 μm微孔滤膜(浙江台州四甲生化塑料厂)抽滤,测定PCP的浓度。土壤中PCP的吸附量计算公式为:

$$q_s = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中 q_s 为吸附量(mg/kg), C_0 是溶液的初始浓度(mg/L), C_e 表示溶液平衡时的浓度(mg/L);V表示溶液的体积(L);W表示土样的重量(kg)。

1.3.3 动力学吸附特征研究 称2.50 g江西红壤表土若干份于三角瓶中,分别加50.0 ml含2.0、4.0 mg/L PCP于SHZ-88台式水浴恒温振荡器中以170 rpm分别震荡0.5、1、2、4、6、11、22、30 h后,于离心机(Sigma 2-16K)中以3000 rpm离心10 min,抽滤测定。吸附量的计算采用公式(1)。



气相色谱条件是Agilent-6890 GC,色谱柱为30 m×0.33 mm HP-5(Phenyl Methyl Siloxane)毛细管柱,固定相液膜厚0.25 μm,柱前压为50 kPa,载气为高纯氮气,流速1.5 ml/min。程序升温:柱初温为60°C,保持2 min,然后以10 °C/min的温度梯度升至250 °C,保持5 min,进样口温度为250 °C,电子捕获检测器(ECD)温度为250 °C。所有样品均采用不分流进样,进样量为1 μl,外标法定量^[13, 14]。

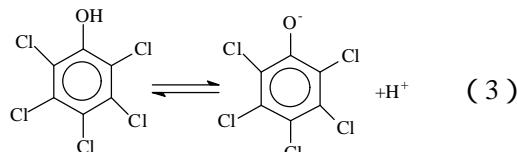
1.3.4 PCP的连续提取批处理解吸实验 分别称取两种土壤2.50 g于玻璃三角瓶中,加1.0 ml PCP溶液(200.0 mg/L),用塞子密封培养3天后,加50.0 ml水、模拟酸雨(pH为2.5、3.5、4.5、5.6)或KCl电解质溶液,在台式水浴恒温振荡器中以170 rpm震荡3 h,平衡24 h后,用离心机以3000 rpm离心10 min,吸40.0 ml上清液于砂芯抽滤器中过0.45 μm微孔滤膜抽滤,测定PCP的浓度。重新加入40 ml溶液,重复这一过程再进行PCP的解吸,直至水样中几乎检测不到为止。土壤中PCP的累积解吸率(R)的计算公式为:

$$R = R_1 + \frac{C_2 V_2 - C_1 V_3}{M} \quad (2)$$

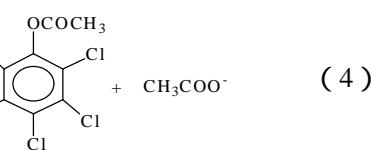
式中R为累积解吸率,V₂为解吸液的体积50 ml,V₃为剩余体积10 ml,C₁为上一次提取液的浓度(mg/L),C₂为本次提取液的浓度(mg/L),M为加入PCP的量(mg),R₁上一次的累积解吸率。计算第一次提取的解吸率时,R₁为0,C₁为0。

1.4 分析方法

从滤液中吸取5.0 ml样品于含有100.0 ml Na₂HPO₃(0.40 mol/L)和NaOH(0.10 mol/L)的分液漏斗中,同时加入2.0 ml醋酸酐和15.0 ml正己烷[反应式(3,4)],剧烈振荡5 min,静置10 min,有机相经无水硫酸钠脱水,减压旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)浓缩定容待测。



离解常数Ka=4.75^[12]



2 结果与讨论

2.1 土壤对PCP的等温吸附

在研究红壤和黄棕壤对PCP的吸附时,平衡液pH值变化在4.8~5.2之间,保证了PCP有较高的溶解度和体系的pH相对稳定。从图1可看出,随PCP加入浓度的增加,土壤对PCP的吸附逐渐增加,起初增加的斜率较大,后来逐渐减缓下来,黄棕壤的吸附

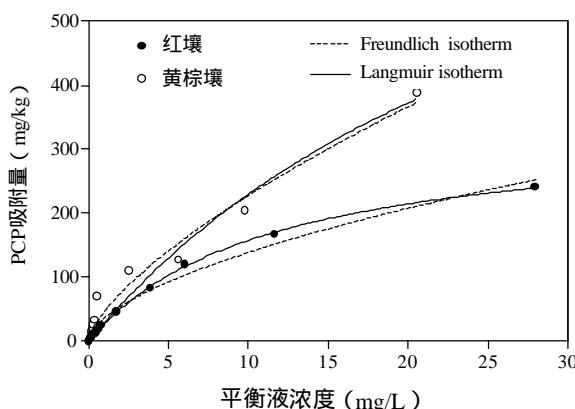


图1 土壤表面对PCP的吸附等温线

Fig. 1 PCP adsorption isotherm in two soils

量要大于红壤。用平衡法研究土壤体系吸附现象时，常常用吸附方程来描述实验测得的等温线，以Langmuir和Freundlich方程应用得最多。这些方程原先为描述气一固体系吸附规律的实验方程，作为一种数据处理的实验方程曾被广泛应用于土壤体系的

吸附研究。一般认为，土壤中许多吸附数据都能比较好地用Freundlich方程来描述，适用浓度范围较宽；而Langmuir方程可以求出物理意义较明确的两个常数。Langmuir等温吸附方程的非线性表达形式为：

$$q_e = \frac{QbC_e}{1+bC_e} \quad (5)$$

式中 q_e 为平衡吸附量 (mg/kg), C_e 是平衡液的浓度 (mg/L), Q 和 b 都可以确定， Q 描述最大吸附容量 (mg/kg)，即均匀表面的单分子层吸附量， b 是与表面吸附强度有关的常数 (L/mg)。

Freundlich 等温吸附方程是经过大量的实验数据进行分析总结出的经验方程，描述物质在能量分布不均一表面的吸附现象，吸附热随吸附量呈对数形式降低，方程的非线性表达形式为：

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (6)$$

q_e 是土壤的吸附量 (mg/kg), C_e 平衡液浓度 (mg/L), K 和 $1/n$ 分别是相对吸附容量和吸附强度。

表2 PCP等温吸附方程的拟合参数(25)

Table 2 Parameters of PCP isotherm adsorptions

土壤	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	Q (mg/kg)	b (L/mg)	R ²	K (mg/kg)	1/n	R ²
红壤	336.7	0.088	0.999	36.31	0.582	0.983
黄棕壤	991.4	0.030	0.956	46.48	0.690	0.976

* 95% 的显著性水平, $R^2 > 0.6577$; 99% 的显著性水平, $R^2 > 0.8409$, $n = 12$ 。

用Langmuir和Freundlich方程可以直接对实验数据进行拟合作图(图1)和求出参数(表2)。Q描述最大吸附容量,即均匀表面的单分子层吸附量,比较Q值,红壤和黄棕壤吸附PCP的最大量分别为336.7 mg/kg和991.4 mg/kg,黄棕壤吸附PCP的最大量几乎是红壤的3倍;Freundlich等温吸附方程描述物质在能量分布不均一表面的吸附现象,K和1/n分别是相对吸附容量和吸附强度,黄棕壤吸附PCP的K和1/n均大于红壤,表明黄棕壤对PCP的吸附强度要大于红壤,这与两类土壤上PCP的解吸结果相一致。

PCP在土壤中的吸附机理与土壤中的有机质的含量和土壤矿物的组成密切相关。有机质是有机化学物质的主要吸附剂,特别是对于疏水性化合物,黄棕壤表土的有机质含量(21.6 g/kg)高于江西红壤(9.1 g/kg),这是其对PCP吸附量大于红壤的原因

之一;另一方面,黄棕壤矿物组成含有2:1型的蒙脱石矿物,PCP有可能镶嵌在矿物的层间。

2.2 PCP吸持的动力学特征

从图2可以看出,江西红壤对PCP的吸附在2.5 h

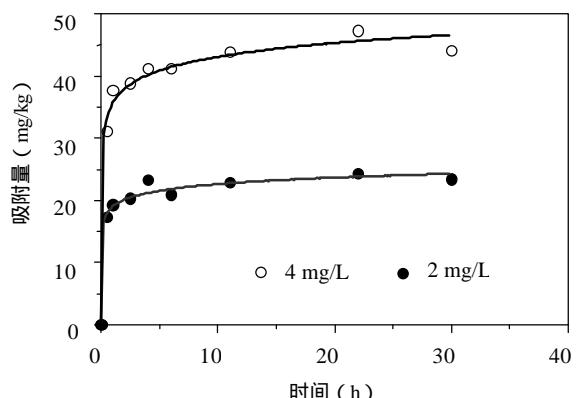


图2 PCP吸持动力学特征

Fig. 2 Kinetic of PCP adsorption

内就基本达到平衡吸附，随后略有增加，这是因为吸附反应主要为快反应步骤所控制。另外吸附动力学的初始浓度对吸附达到平衡的时间影响较小，从图中可初步看出，土壤对PCP的吸附量与初始浓度有关。采用4种动力学方程对土壤-溶液体系的化学反应动力学数据进行拟合。

从拟合结果（表3）可看出：一级动力学方程、Elovich方程和双常数方程描述PCP吸附动力学数据的相关系数(R^2)在0.96~0.99之间，均达到极显著水平，PCP的吸附以Elovich方程为最佳模型，其次是双常数方程和一级动力学方程。一级动力学方程可拟合得出PCP的最大吸附量和表观速率常数，当初始浓度相差一倍时，最大吸附量几乎也相差一倍，这反映出PCP在红壤表面的吸附量与初始浓度密切相关。表观速率常数(k')是指趋向平衡时的速率变化， k' 值愈大，越易达到平衡。从动力学曲线和 k' 值的变化来看，PCP吸附反应可划分为快反应和慢

反应过程，但 k' 值的变化不明显，可以认为PCP的吸附反应主要由快反应膜扩散所控制。抛物线扩散方程常常用来描述离子在颗粒内的扩散过程，常数b值用来解释离子的表观扩散速率，但从相关系数看抛物线扩散方程并不适合描述红壤对PCP的吸附过程，说明红壤对PCP的吸附主要发生在表面，也支持了膜扩散观点。实验数据与Elovich方程具有较好的拟合性，说明实验过程为一非均相扩散过程(a, b)。双常数方程实际上是修正的Frendlich方程，也用来描述土壤表面能量分布的非均质性。本实验中，速率常数b值随初始浓度的增加而增加，这表明PCP在土壤表面吸附的能量分布不均匀。以上拟合红壤表面吸附能的非均质分布， E_a (E_d)随表面覆盖率而线性变化，以及反映出不规则的表面存在不同活性吸附点位，离子在表面的吸附是从一种类型的吸附点位转移到另一类型的吸附点位^[15]。

表3 动力学方程拟合参数

Table 3 Fitting values by kinetic models

初始浓度 (mg/L)	一级动力学方程 ($\ln(1-q_t/q_i) = -k't$)			Elovich方程 ($q_t = a + blnt$)			抛物线扩散方程 ($q_t = a + bt^{1/2}$)			双常数方程 ($q_t = at^b$)		
	q	k	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
2	22.37	2.67	0.966	19.10	1.53	0.985	12.54	2.77	0.459	19.15	0.07	0.984
4	42.64	2.46	0.972	35.70	3.21	0.988	23.36	5.41	0.483	35.85	0.08	0.985

q_t 为 t 时离子在胶体表面吸附的数量(mg/kg), q_i 是平衡时离子的最大吸附量(mg/kg), k' 是表观吸附速率常数(s⁻¹), t 为反应时间(h), a , b 是常数, b 值为速率系数或表观扩散系数(抛物线扩散方程)。

2.3 PCP 的连续批处理解吸特征

从图3可看出，通过0.1 mol/L KCl电解液连续解吸，表土的解吸量要低于底土，这可能是分子态PCP有较高的辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$ 为5.01)，即有较强的亲脂性，以及表土比底土有较高的有机质含量所致。对于同一层土壤，南京黄棕壤比江西红壤有较高的有机质含量，以至黄棕壤比红壤的累积解吸率要低；另外，PCP解吸的初期解吸率较大，随着解吸次数的增加，后来逐渐减缓下来，并且在土壤中有一定的残余量。表现为：黄棕壤表土>红壤表土>黄棕壤底土>红壤底土，这与表1中土壤有机质的含量很一致。

2.4 离子强度对PCP解吸的影响

实验结果表明(图4)加入一定量的离子强度调节剂，土壤对PCP的吸持能力增强，当离子强度足够大时，增加离子强度对土壤中PCP的吸持能力

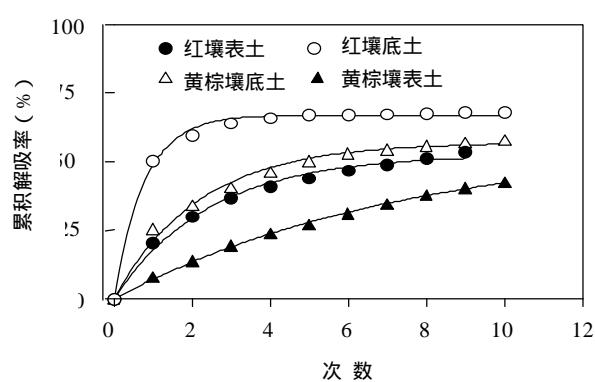


图3 PCP的解吸实验

Fig. 3 PCP desorption in four soils

影响不明显，这可能与离子强度的增加，增加了土壤溶液中离子的活度，以及K离子置换出土壤中交换性H使土壤溶液中PCP分子态成分增加有关。

2.5 酸雨对PCP解吸率的影响

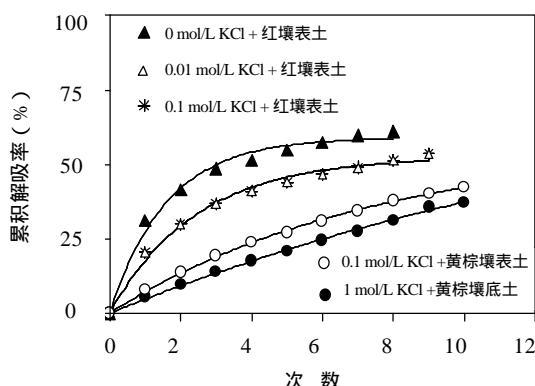


图 4 离子强度对 PCP 解吸的影响

Fig. 4 Effect of ion strength on PCP desorption

从图 5 可以看出，随解吸液 pH 值降低，土壤解吸量逐渐减少，也就是吸持能力逐渐增强，当酸雨的酸度增加到一定程度，土壤对 PCP 的吸持能力没有明显的变化。是因为 PCP 的离解常数 $pK_a=4.75$ ，当 pH 比 4.75 低 1 个单位，土壤溶液中的分子态的分布系数近似于 1。这与溶液中 pH 值变化导致 PCP 亲脂性比例增加使有机质对其吸持量增加有关，另外 PCP 与土壤中溶出的矿物离子形成不溶解的盐、紧密结合于粘土矿物的层间或者是不同的吸附机制如新的位点或新的表面（异相成核和表面沉降）构晶化，新的团聚体形成等都可能增加 PCP 的吸持能力。因此酸化土壤增加 PCP 在土壤中的滞留时间，对生物产生慢性毒害，给人类带来潜在的危害。

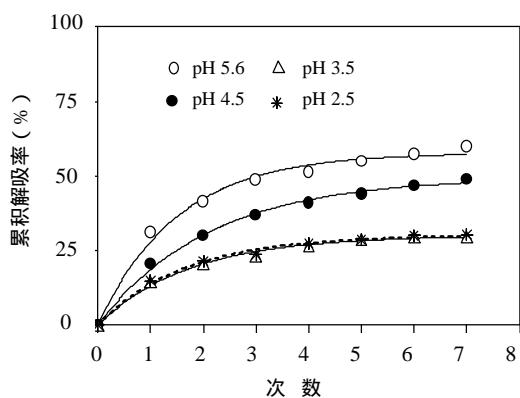


图 5 模拟酸雨对红壤中 PCP 解吸的影响

Fig. 5 PCP desorption under simulated acid rain in red

3 结论

(1) 土壤对 PCP 的吸附量与有机质的含量密切相关，表土中较高的有机质含量导致 PCP 吸附量增加及解吸量降低。

(2) 批处理动力学实验显示土壤对 PCP 的吸附在 2.5 h 内达到平衡，并以快反应为主。几种吸附动力学方程对实验数据的拟合结果表明，随着吸附时间的延长，吸附反应是非均相扩散过程，土壤表面的能量分布是非均质的，离子在表面的吸附是从一种类型的吸附点位转移到另一类型的吸附点位，而且吸附不是由颗粒内扩散所控制。

(3) PCP 的吸持能力与土壤的酸度有关，当土壤的 pH 降低，PCP 在土壤溶液中的平衡发生变化，亲脂性的比例增加，土壤对 PCP 的吸持能力增加，反之随着 pH 值的增加土壤释放的 PCP 的量逐渐增加。

参考文献

- 1 方晓航, 仇荣亮. 农药在土壤环境中的行为研究. 环境与土壤, 2002, 11 (1): 94~97
- 2 刘志德, 钟久河, 戴京元, 罗大塔. 五氯酚钠灭螺缓释剂研究. 农药, 1983, (1): 9~12
- 3 陈金龙, 许昭恰, 赵玉明, 朱绍东, 张全兴. 树脂吸附法处理五氯酚钠生产废水. 离子交换与吸附, 1996, 12 (2): 129~135
- 4 张兵, 郑明辉, 刘范岩, 包志成, 徐晓白. 五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布. 中国环境科学, 2001, 21 (2): 165~167
- 5 Tse KKC. and Lo SL. Desorption kinetics of PCP ~ contaminated soil: effect of temprature, Water Research, 2002, 36: 284~290
- 6 You CN, Liu JC. Desorption Behavior of Chlorophenol in Contaminated Soils. Wat. Sci. tech, 1996, 33 (6): 263~270
- 7 Jyung Choi and Shigenori Aomine. Mechanisms of Pentachlorophenol Adsorption by Soils, Soil Sci. Plant Nutr., 1974, 20 (4): 371~379
- 8 Liu Weiping, Wang Qiquan, Yang Qiquan, Wang Xiaorong. Adsorption of Acetanilide Herbicides on Soil and Its Components: Sorption of Acetanilide Herbicides on Soils and Its Correlation With Soil Properties. Pedosphere, 2001, 11 (3): 217~226
- 9 赵志强, 赵慧敏, 全燮. 土壤中氯代有机化合物的环境行为. 土壤, 2000, 32 (5): 231~235
- 10 鲁如坤主编.土壤农化分析方法.北京:中国农业科技出版社, 1999, 13~14, 24~26, 60~69, 107~108, 278~282
- 11 丁国安, 徐晓斌, 房秀梅, 金淑萍, 徐霞, 汤洁, 刘奇俊,

- 王淑风, 王文兴. 中国酸雨现状和发展趋势. 科学通报, 1997, 42:169 ~ 173
- 12 Ken KC Tse, Shang-Lien Lo. Desorption kinetic of PCP-contaminated soil: effect of temperature. Water Research, 2002, 36: 284 ~ 290.
- 13 Xie Tian-min. Determination of Trace Amounts of Chlorophenols and Chloroguaiacols in Sediment. Chemosphere, 1983, 12(9/10): 1183 ~ 1191
- 14 许士奋, 蒋新, 谭永睿, 孙成, 王连生, Martens D. 长江沉积物中痕量氯代酚类化合物的测定. 环境化学, 2000, 19(2): 154 ~ 158
- 15 李克斌, 刘广深, 刘维屏. 酰胺类除草剂在土壤上吸附的位置能量分布分析. 土壤学报, 2003, 40(4): 574 ~ 580

ADSORPTION-DESORPTION OF PCP IN ACIDIC SOILS

BIAN Yong-rong¹ JIANG Xin¹ WANG Dai-zhang¹
ZHAO Zhen-hua¹ SUN Lei¹ CHEN Liang² Zhou Dao-bin³

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences) Nanjing 210008; 2 Inner Mongolia Environmental Science Academy, Huhhot 010010; 3 State Power Environmental Protection Research Institute, Nanjing 210031)

Abstract Characteristics of adsorption-desorption of PCP were investigated in red soils and yellow-brown soils. The results showed that isotherm adsorption of PCP was best described by Freundlich and Langmuir equations and the maximal PCP adsorption occurred in yellow brown soils rather than in red soils. Kinetics of PCP adsorption could be fitted by Elovich equation and dual constant equation and first order equation, of which the correlation coefficient (R^2) ranged between 0.96~0.99 and reached a significant level. Data fitted by Elovich equation indicated energy distributions of PCP adsorption onto the soil surface were nonhomogeneous. Parabolic diffusion equation could not describe the adsorption process of PCP with R^2 ranging between 0.46~0.48. Desorption rate of PCP in acidic soils was closely related to contents of Organic Materials (OM) and pH in solution and could be reduced with the increase in OM and the decrease in pH value of the simulated acid rain.

Key words Acidic soils, PCP, Kinetic, Adsorption and desorption, Simulated acid rain