

对硝基氯苯在土壤和腐殖酸上的长期吸附与多步解吸的研究<sup>①</sup>王磊<sup>1</sup>, 彭英<sup>1</sup>, 郭会琴<sup>2</sup>, 张娟<sup>1</sup>, 何欢<sup>1</sup>, 杨绍贵<sup>1</sup>, 孙成<sup>1\*</sup>

(1 污染控制与资源化研究国家重点实验室(南京大学环境学院), 南京 210046;

2 生态诊断修复与污染阻断技术重点实验室(南昌航空大学环境与化学工程学院), 南昌 330063)

**摘要:** 采用批量平衡实验法研究了对硝基氯苯(p-NCB)在土壤和腐殖酸上的长期吸附和多步解吸, 比较了连续的多步解吸与一步解吸的差异。结果表明, 随着吸附时间的增加吸附量均会有所增加, 随吸附时间增加吸附等温线的非线性增强。p-NCB在液相和固相上的初始浓度对吸附速率有一定影响, 低浓度比高浓度时达到平衡的速率要低。对于两种受试土壤, 两次解吸得到的等温线均无法与吸附等温线重合, 表现出很强的吸附不可逆性。而尽管 p-NCB 在腐殖酸上表现出明显的非线性吸附( $n = 0.794$ ), 但 4 次解吸后所得到的平衡位点与吸附所得的平衡位点基本落在同一条直线上, 对数坐标下进行线性拟合的相关系数( $R^2$ )可达 0.988, 说明吸附过程是完全可逆的。

**关键词:** 对硝基氯苯; 土壤; 腐殖酸; 长期吸附; 解吸

**中图分类号:** X131; O647

由于土壤的异质性, 不同性质的有机污染物在不同土壤上吸附的确切机制迄今为止仍然需要去不断地探究<sup>[1]</sup>。也正是由于土壤性质的异质性, 污染物在不同土壤上吸附达到平衡的时间可能会差异很大。Pignatello 和 Xing<sup>[2]</sup>发现一些污染物如菲、四氯苯等在土壤中慢吸附的部分可以占到实际吸附量的 50% ~ 90%, 因而短期内的平衡(1 ~ 2 天)所得到的分配系数只是其实际分配系数的一半和十分之一。慢吸附部分在污染物老化的土壤中所占的比例会随着吸附时间的增加而增加, 所以短期的吸附实验所得的吸附系数势必会低估了土壤的吸附能力。另一方面, 很多学者发现污染物在土壤上的吸附并不是完全可逆的, 解吸时的分配系数一般要高于吸附时所得到的分配系数<sup>[2-3]</sup>。另外, Shechter 等<sup>[4]</sup>还认为一步解吸所得到的等温线并不能反映一个体系的情况, 因为解吸等温线上的每一个点分别只属于吸附等温线上的一个点, 这些点之间并没有直接的联系。因而在实际环境中, 无论是评估吸附态的污染物对地下水的危害还是修复有机物污染的土壤, 解吸所得的分配系数都十分重要。

目前研究主要针对的是疏水性较强的污染物(例如大分子量的多环芳烃), 因为很多学者认为高辛醇水分配系数的有机污染物更倾向于在环境中持久残留。对于随土壤水迁移能力较强的有机污染物的研究则相对较少, 而这种污染物可能对地下水的污染更严重。

对硝基氯苯(p-Nitrochlorobenzene, p-NCB)是制备染料、农药、橡胶和防腐剂等化学品的中间体和工业原料<sup>[5,7]</sup>, 我国每年生产的 p-NCB 占全世界总产量的 60% 以上<sup>[7]</sup>。尽管 p-NCB 在常温下为固体, 但其较高的蒸气压仍足以造成人和动物因过量吸入而中毒<sup>[8]</sup>, 美国联邦环保局(U.S.EPA)将 p-NCB 列为可能的致癌物质<sup>[7]</sup>。对硝基氯苯不同于一般的疏水性有机污染物, 其溶解度可达 0.001 2 mol/L (约 190 mg/L), 因而其随土壤水的迁移能力很强, 很容易造成地下水的污染, 并且可以随着植物吸收水分进入植物体内和食物链。

因此, 研究 p-NCB 在两种不同地区土壤上的长期吸附和多步解吸行为具有重要的意义。在本实验中为了对比说明吸附与解吸机制进一步使用了腐殖酸作为吸附剂进行对比。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤和试剂

两种不同土壤分别采自我国的不同地区, 经自然风干后过 60 目筛, 储存于棕色广口玻璃瓶中备用。土壤基本性质<sup>[8-9]</sup>列于表 1。腐殖酸购自上海巨枫化学科技有限公司。对硝基氯苯购自上海晶纯试剂有限公司, 熔点为 83℃。实验用甲醇为色谱纯(购自美国 Tedia 公司), 其他实验试剂均为分析纯及以上规格, 在实验中直接使用。实验用水为去离子水。

①基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2009254)资助。

\* 通讯作者(envidean@nju.edu.cn)

作者简介: 王磊(1986—), 男, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学。Email: chaojilei521@126.com

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of tested soils

土壤名称	采样地点	有机质 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	黏粒含量	pH (土:水=1:5)	土壤质地
红壤	江西鹰潭	15.1	11.6	62.0	5.19	轻黏土
水稻土	湖北潜江	21.6	14.7	30.8	7.28	中壤土

## 1.2 实验仪器

Agilent 1200 高效液相色谱仪(HPLC, 美国 Agilent 公司); Sigma 3K15 型冷冻高速离心机(德国 Sigma 公司); 旋转混合器(江苏金坛维诚实验器材厂)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 对硝基氯苯在土壤和腐殖酸上的长期吸附实验

对硝基氯苯在土壤上的吸附采取批量平衡的方法。备用土壤使用前在干燥箱中 105℃ 条件下干燥 48 h 以去除土壤中的水分, 随后准确称取一定质量(土壤为 0.5 g, 腐殖酸为 0.25 g)的干燥土壤样品于 42 ml 棕色玻璃瓶中, 吸附实验的样品添加量根据为保证所加入的目标物吸附可以达到 30% ~ 70%<sup>[20]</sup>。随后加入 40 ml 背景电解质溶液(0.02 mol/L NaCl(模拟天然水的离子强度)和 200 mg/L NaN<sub>3</sub>(抑菌剂)的混合溶液), 待土壤与溶液混合 12 h 后用微量进样器加入一定量的对硝基氯苯甲醇储备液(10 000 mg/L)。为避免共溶剂效应, 加入的甲醇的体积应不高于溶液总体积的 0.1%。随后盖上带有聚四氟乙烯的盖子并拧紧, 将瓶子置于旋转混合器中进行反应。在反应进行到不同的时间(分别为 1、7 天和 90 天)后分别进行取样。将样品于 2 500 r/min 的转速离心 20 min, 取 1.0 ml 上清液用于测定溶液中的对硝基氯苯浓度, 每组设两个平行和无吸附剂的空白对照。对照试验表明, 90 天的实验过程中对硝基氯苯因挥发、降解或瓶壁吸附而造成的损失小于 1%。所以可以根据差量法计算对硝基氯苯的吸附量。标准曲线包含 13 个点, 每次取样分析均重新制作标准曲线。

### 1.3.2 对硝基氯苯在土壤和腐殖酸上的解吸实验

吸附实验取样结束后随即进行解吸实验。将离心后的上清液取出, 加入空白电解质, 加入电解质的体积(ml) = 取样次数 × 取样体积(ml) + 取出的上清液体积(ml)。平衡时间等同于吸附达到表观平衡的时间, 在此实验中为 7 天。一次解吸实验完成后将重复解吸的步骤 2 ~ 4 次进行多步解吸。研究表明, 当吸附质的 LogK<sub>ow</sub> 小于 5.7 时, 吸附质因吸附在液相中非沉降性(可溶性和悬浮性)有机质中的部分便可以忽略不计<sup>[10]</sup>。由于对硝基氯苯的 LogK<sub>ow</sub> 为 2.50, 因而并未使用背景土壤的上清液进行解吸而直接使用电解质溶

液。

1.3.3 对硝基氯苯的分析方法 溶液中的对硝基氯苯浓度通过高效液相色谱法测定。液相色谱柱为 4.6 mm × 150 mm Agilent SB18 柱(美国 Agilent 公司), 流动相为甲醇和水(70:30, 体积比)。流速为 1.0 ml/min, 柱温为 30℃, 进样量为 80 μl, 检测器为 DAD 检测器, 检测波长为 275 nm。在 80 μl 进样量条件下, 硝基氯苯的检出限为 0.02 mg/L。在实验线性范围内(0.05 ~ 100 mg/L), 每个样品连续进样 3 次的误差小于 1%。

## 1.4 数据分析

对硝基氯苯在土壤和腐殖酸上的吸附数据用对数形式的 Freundlich 方程拟合:  $\log Q_e = \log K_f + n \log C_e$ , 其中  $Q_e$  为对硝基氯苯在固相上吸附的浓度, 单位 mg/kg;  $C_e$  为平衡时的液相浓度。参数  $K_f$  和  $n$  是在 Sigmaplot 10.0 中通过将数据转化为对数形式并进行线性拟合得到的, 在对数坐标中浓度是以数量级均匀分布的, 更能够体现低浓度时的数据在等温线中的表达<sup>[11]</sup>。 $K_f$  和  $n$  分别代表吸附亲和力(单位: (mg/kg)/(mg/L)<sup>n</sup>) 和等温线的非线性程度(无单位)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对硝基氯苯在土壤和腐殖酸上的吸附

图 1 和 2 分别是对硝基氯苯在两种土壤和腐殖酸上吸附不同时间的等温线, 使用对数形式的 Freundlich 方程拟合得到参数见表 2。由表 2 可以看出, 对数形式的 Freundlich 方程能较好地对所有吸附等温线进行拟合( $R^2 > 0.98$ )。随着吸附时间的增加, p-NCB 在两种土壤上的吸附均有所增强,  $n$  值随吸附时间的增长而减小, 比如从 0.878 降低至 0.837(红壤), 从 0.887 到 0.859(水稻土), 在低浓度范围内的腐殖酸上的吸附则降低的更加明显, 从 1.191 降至 0.794, 而高浓度范围内几乎无变化。说明随着吸附时间的增加等温线的非线性在不断增强, 而等温线的非线性程度反映了吸附剂的异质性<sup>[12-13]</sup>, 这与 Xing 等<sup>[13]</sup>的实验结果吻合。土壤由于成分复杂, 其中存在着能量有差异的吸附位点, 吸附质分子可以在短时间内吸附到能量较大且容易接触的位点上, 而那些能量较低和难以到达的

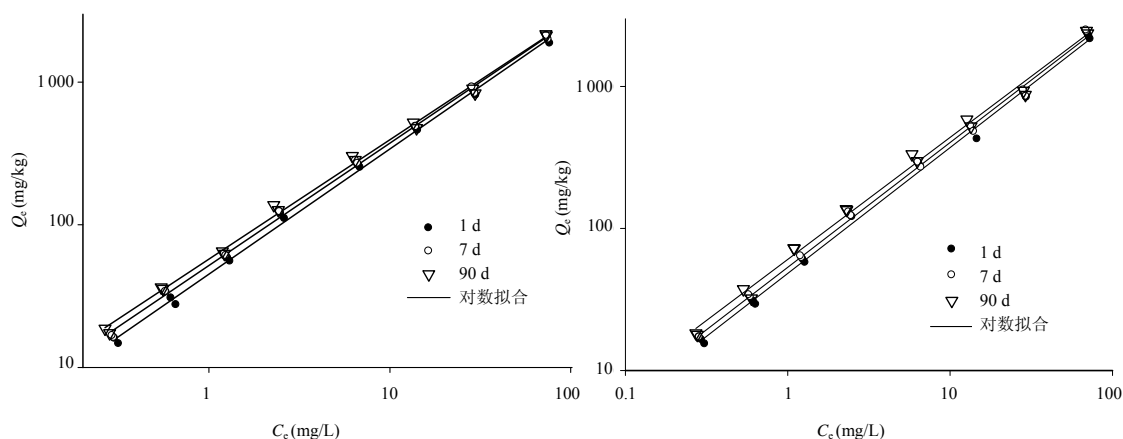


图 1 p-NCB 在两种土壤上吸附不同时间的等温线 (左图为红壤, 右图为水稻土)

Fig. 1 Sorption isotherms of p-NCB on two soils at different time

吸附位点, 吸附质分子需要经过长时间的扩散才能到达。实验发现 p-NCB 在两种有机质含量不同的土壤上的吸附均存在很明显的非线性吸附特征 ( $n = 0.837 \sim 0.887$ ), 说明 p-NCB 在土壤上的吸附并不是以在土壤有机质中的分配作用为主 (分配作用的  $n$  值为 1 左右)。这可能是由于 p-NCB 带有较强极性的硝基基团, 可以与土壤中的极性成分发生氢键等特殊作用 [14-16]。

对于 p-NCB 在腐殖酸上的吸附, 吸附 1 天和 7 天的等温线即便是在对数坐标下仍然可以观察到等温线有明显的向下弯曲 (图 2 中的插图所示), 因此本文试着将整条等温线分割成高浓度和低浓度两部分分别进行拟合考察。腐殖酸是一种有机吸附剂, 在组成上与木质素和其他植物聚合物十分相似, 但是腐殖酸却多了一些羧基或羟基等官能团 [19]。Lu 等 [20] 发现非极性化合物在腐殖酸上的吸附具有非线性的特点, 这是由于腐殖酸本身的异质性造成的。本实验中, p-NCB 是一种较强的极性化合物同时也是一种氢键受体化合物, 与腐殖酸的作用较为复杂, 因而等温线表现出较强的非线性 ( $n = 0.666 \sim 0.794$ , 表 2)。Tang 等 [21-23] 均证明了在腐殖酸和其他土壤有机质中存在着疏松和致密的两种形态, 并且在一些情况下两者可以相互转化。例如, Huang 和 Weber [23] 报道在高吸附质浓度下, 可造成有机质中结构致密的部分“软化”成为疏松的结构, 导致吸附作用的机制发生变化 (在致密结构上的吸附以“孔填充”为主, 在疏松的结构上的吸附以分配作用为主)。图 2 中吸附等温线的弯曲可能是由于在“弯点”以上 p-NCB 浓度较高导致腐殖酸中的一些

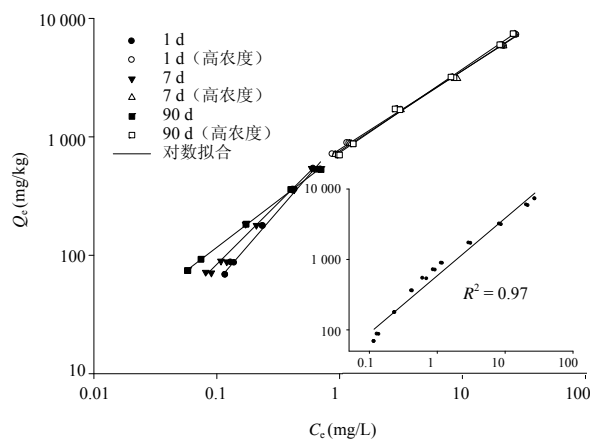


图 2 p-NCB 在腐殖酸上吸附不同时间的等温线

Fig. 2 Sorption isotherms of p-NCB on Humic acids at different time

结构被吸附质分子“软化”, 从而使更多的吸附位点暴露出来, 因而 p-NCB 分子能够更容易地到达。而高浓度范围内的等温线不随时间变化说明高浓度的 p-NCB 在腐殖酸上的吸附是一个快速平衡的过程。在低浓度范围内, 吸附等温线随着吸附时间的增加非线性特征明显增强。这也说明一些吸附位点存在于有机质的内部或致密的结构中, 吸附质分子需要经过长时间的扩散才能到达 [11,23]。

值得注意的是, 经过 90 天后的平衡后, 两个浓度范围的等温线的  $\log K_f$  和  $n$  值几乎相同, 等温线的延长线可以完全重合, 这说明“软化”作用并没有改变腐殖酸本身的吸附能力和异质性 (因而两个浓度范围内的  $\log K_f$  和  $n$  值几乎一样), 只是高浓度时吸附更加迅速。

表 2 吸附等温线的 Freundlich 拟合参数

Table 2 Fitted Freundlich model parameters of isotherms for sorption

吸附材料	吸附时间	logK <sub>r</sub> (标准差)	n(标准差)	R <sup>2</sup>	样品数 N
红壤	1 d	1.655 (0.012)	0.878 (0.012)	0.997	16
	7 d	1.715 (0.010)	0.857 (0.010)	0.998	16
	90 d	1.759 (0.013)	0.837 (0.013)	0.997	16
水稻土	1 d	1.683 (0.016)	0.887 (0.016)	0.996	16
	7 d	1.726 (0.013)	0.879 (0.013)	0.997	16
	90 d	1.781 (0.017)	0.859 (0.017)	0.994	16
腐殖酸	1 d	2.975 (0.024)	1.197 (0.037)	0.993	10
	1 d (高浓度)	2.893 (0.008)	0.666 (0.009)	0.998	12
	7 d	2.956 (0.032)	1.030 (0.043)	0.986	10
	7 d (高浓度)	2.878 (0.010)	0.680 (0.011)	0.997	12
	90 d	2.860 (0.006)	0.794 (0.007)	0.999	10
	90 d (高浓度)	2.865 (0.010)	0.794 (0.011)	0.998	12

## 2.2 浓度对慢吸附过程的影响

深入分析图 1 和图 2 可以发现, p-NCB 在 3 种吸附剂上的吸附速率与浓度有关。高初始浓度平衡到达得更快, 低浓度时一般要经过很长时间才能达到平衡。表 3 中, 在假设反应进行到 90 天后吸附达到了平衡的基础上比较了不同初始浓度条件下在不同时刻 p-NCB 吸附在固相上的量占平衡吸附量的比例。由表 3 可以看出, 相对于高浓度, 低浓度时吸附进行的相对缓慢, 随着浓度的增加体系达到或接近平衡的时间越短。比如起始浓度为 40 mg/L 时, p-NCB 吸附 1 天和 7 天可以分别达到平衡吸附量的 95.0% 和 100.0% (红壤), 97.5% 和 98.7% (水稻土), 而起始浓度为 0.5 mg/L 时

分别只有平衡吸附量的 85.2% 和 91.0% (红壤), 88.7% 和 94.0%。这种现象可以用 Braida 等<sup>[24]</sup>的观点解释, 根据非线性等温线的特点, 吸附质分子在低浓度时与吸附剂之间的亲和力很强, 很容易被直接吸附在高能位点上。然而, 随着浓度增大, 吸附质与吸附剂之间的亲和力减弱, 因而吸附质分子在吸附剂中的扩散速率变快, 可以更快地到达土壤内部位于角落和深处的吸附位点。腐殖酸在低浓度范围内与土壤的现象相似, 但是在高浓度范围内, 较高浓度的吸附质达到平衡所需的时间比低浓度时还要慢, 但这种差异并不明显。可能与腐殖酸在高浓度吸附质的作用下的结构变化有关, 亦或是实验误差所致。

表 3 不同 p-NCB 初始浓度在不同时间的吸附量占总吸附量的比例 (%)

Table 3 Sorption rates of different initial concentrations at different time

时间 (d)	红壤			水稻土			腐殖酸 (低浓度)			腐殖酸 (高浓度)		
	0.5	4	40	0.5	4	40	0.8	2	8	10	40	80
1	85.2	87.6	95.0	88.7	92.1	97.5	92.2	96.3	100	101	97.6	95.8
7	91.0	95.1	100	94.0	93.6	98.7	96.0	99.1	100	101	98.4	98.0

需要指出的是, 与一般的软化结果不同, 高浓度范围内 p-NCB 在腐殖酸上的吸附比低浓度时的非线性更强 ( $n_{高}=0.666 \sim 0.794$ ,  $n_{低}=0.794 \sim 1.191$ ), 而不是如 Gunasekara 和 Xing<sup>[26]</sup>研究的那样, 在对吸附剂(胡敏素)进行软化处理后, 吸附等温线的线性增强。这种差异的原因可能是由于 Gunasekara 和 Xing<sup>[26]</sup>使用的是非极性的萘分子, 在有机吸附剂中的吸附以分配作用为主, 而本实验使用的 p-NCB 是一种极性较强的分

子, 可以与腐殖酸中的氢键或其他极性基团发生特殊作用, 因而特殊吸附作用强于分配作用占据主导。

## 2.3 对硝基氯苯在土壤和腐殖酸上的解吸

图 3 和图 4 分别为 p-NCB 在两种土壤和腐殖酸上吸附 90 天后和连续 2 次解吸 (腐殖酸为 4 次) 后所得到的吸附等温线。其中图 3 中向上的三角为第二步解吸 30 天后的解吸情况, 实验发现解吸 7 天与解吸 30 天所得的等温线只有十分微小的差异。另外, 表 5 比

较了在不同固相初始吸附量的条件下每次解吸后的剩余率，结果表明 p-NCB 在 3 种吸附剂上都难以解吸。从图 3 中还可以发现 p-NCB 在土壤上的解吸均有很强的不可逆性，两次解吸所得的等温线与吸附所得的等温线都不能重合。说明 p-NCB 与土壤的结合十分紧密。Sheng 等<sup>[14]</sup>研究发现，在讨论硝基芳香族化合物在土壤上的吸附时，土壤矿物的作用不亚于甚至胜过土壤有机质对污染物吸附的贡献。Haderlein 等<sup>[15-16]</sup>和 Sheng 等<sup>[14]</sup>均对矿物吸附硝基芳香族化合物的机制作出了解释。Haderlein 等<sup>[15-16]</sup>认为由于硝基的强吸电子效应导致苯环上  $\pi$  电子密度降低，另外，矿物晶体常由于同晶置换作用从而带上永久负电荷，这些负电荷可传递到矿物表面形成高电子密度表面氧原子，因而硝基取代的苯系化合物与这些高电子密度的氧原子可以在特定的空间排布下发生“n- $\pi$ ”电子供受体 (EDA) 作用，这种作用在低水合能离子存在于矿物层间时更利于形

成。Sheng 等<sup>[14]</sup>认为硝基芳香族化合物与存在于矿物层间的可交换性金属离子形成“内圈”或“外圈”的络合是造成硝基化合物在矿物表面发生较强吸附的原因。他们虽然对特殊吸附机制有着不同的解释，但是都认为低水合能离子的存在是造成这种强烈吸附作用的必要条件。然而本实验中没有对土壤做任何改性处理，且由于通常情况下的土壤与强水合性阳离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等的结合，以及土壤有机质与土壤矿物的结合<sup>[17]</sup>这两种因素的存在均使得土壤矿物的硅氧烷表面难以暴露。因此，导致本实验结果中的 p-NCB 的非线性吸附及脱附滞后性原因不大可能是土壤矿物与 p-NCB 的结合。此外，即使是在土壤矿物被弱水合性阳离子如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  等交换改性的情况下，根据文献<sup>[14-16]</sup>的结果，其吸附量也明显不能达到实验中的吸附量，因而该研究中出现的不可逆现象也并不能用矿物贡献来进行解释。

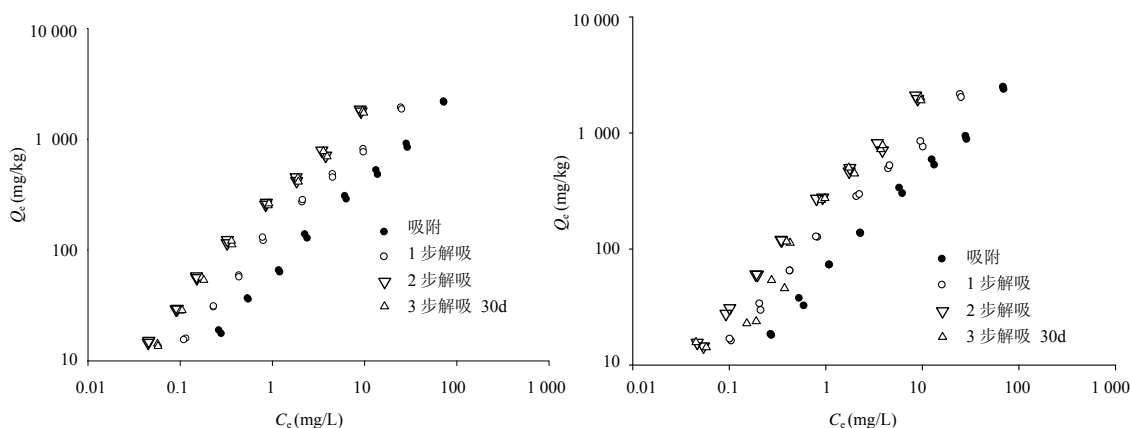


图 3 p-NCB 在两种土壤（左图为红壤，右图为水稻土）上的吸附和解吸

Fig. 3 Sorption and desorption of p-NCB on two soils

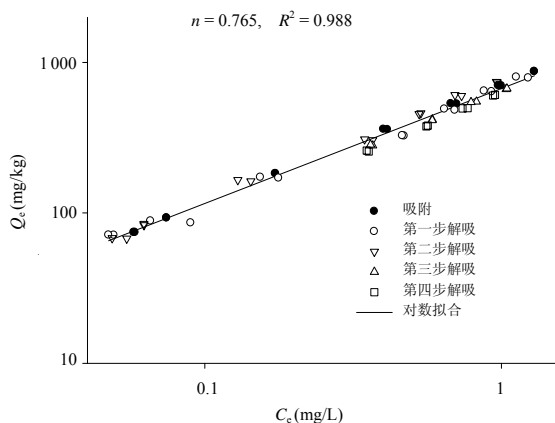


图 4 p-NCB 在腐殖酸上的解吸

Fig. 4 Sorption and desorption isotherms of p-NCB on Humic acids

Shi 等<sup>[18]</sup>考察了土壤有机和无机组分对 1,3,5-TNB (三硝基苯) 和 1,3,5-TCB (三氯苯) 的吸附贡献，结果发现，去除土壤有机质导致 TNB 的吸附减少了 34% ~ 54%，TCB 减少 82%。然而，当只是去除土壤中的提取性腐殖酸和富里酸对两种物质的吸附几乎无影响，强调了土壤中非提取性有机质（碳黑和胡敏素等有机组分）对两种物质吸附的重要性。此外，土壤有机质与土壤矿物之间较强的吸附作用会形成“矿物-有机质”复合体表面致密多孔的结构，污染物分子可能在其表面发生较强的“孔填充效应”和分子间特殊作用（如氢键和“ $\pi$ - $\pi$ ”作用）也是导致难以解吸的原因。本实验中 p-NCB 在腐殖酸上的吸附完全可逆也说明两者间的作用较弱。因此，对于本研究中出现

p-NCB 非线性吸附及脱附滞后性的可能原因, 初步认为是由于土壤中非提取性有机质及“矿物-有机质”复合体的综合影响的结果。

从图 4 中可以发现, 尽管 p-NCB 在腐殖酸上的吸附等温线带有很明显的非线性 ( $n = 0.794$ ), 但其连续四步解吸所得的等温线与原吸附等温线基本重合 ( $R^2 = 0.988$ ), 说明 p-NCB 在腐殖酸上的吸附是可逆的, 并且受解吸次数的影响不大。

Shechter 和 Chefetz<sup>[4]</sup>认为一步解吸所得到的等温线并不能反映一个体系在不同浓度时的解吸情况, 因为解吸得到的等温线上的每一个点只分别属于吸附等温线上的一个点。换句话说, 一个吸附质浓度较高

的吸附剂经多步解吸所得到的若干个平衡点未必会落在该体系一次解吸 (或吸附) 所得到的等温线上。本实验中, p-NCB 在土壤上的解吸表现出了很强的不可逆性, 多步解吸的等温线均不能各自重合, 而 p-NCB 在腐殖酸上的吸附与多次解吸的等温线基本重合 ( $R^2 = 0.988$ ) (表 4)。这说明 p-NCB 在腐殖酸上的解吸是完全可逆的, 与土壤相比较而言, p-NCB 虽然与腐殖酸作用了 90 天, 但两者的结合并不十分紧密, 环境浓度的降低即可导致解吸的发生。另外, 从表 4 可以发现, 解吸所得等温线的  $n$  值比吸附时有所增加, 且随着解吸的次数而增加, 说明低能位点上的分子最先开始解吸, 因而吸附剂表现的异质性减弱。

表 4 解吸等温线的 Freundlich 拟合参数

Table 4 Fitted Freundlich model parameters of isotherms for desorption

吸附材料	解吸步骤	$\log K_f$ (标准差)	$n$ (标准差)	$R^2$	样品数 $N$
红壤	1 步解吸	2.07 (0.015)	0.878 (0.020)	0.997	16
	2 步解吸	2.42 (0.015)	0.885 (0.019)	0.993	16
水稻土	1 步解吸	2.11 (0.014)	0.866 (0.017)	0.995	16
	2 步解吸	2.44 (0.016)	0.932 (0.020)	0.993	16
腐殖酸	1~4 步解吸	2.83 (0.009)	0.765 (0.014)	0.988	60

表 5 为不同 p-NCB 初始浓度在连续两次解吸后剩余的量占总吸附量的比例。从表 5 可以发现, 高浓度时的解吸比率要略高于低浓度时的解吸比率, 比如: 红壤、水稻土和腐殖酸在吸附 p-NCB 的最大浓度时两次解吸的解吸率可达到 15.1% ~ 15.6%, 而在中等浓度时的解吸率有所下降, 分别为 10.0%、12.2% 和 14.6%。根据 Braida 等人<sup>[25]</sup>的观点可以对此进行解释: 对于非线性吸附体系, 随着吸附质浓度的增加

吸附剂对吸附质分子的亲和力逐渐减弱, 因而难以解吸的部分在总吸附量中的比例随着平衡浓度的增加而减少。在本实验中, 随着吸附质浓度的升高, 与吸附剂存在较强结合的吸附质分子在总的吸附量中所占的比例减少, 因而难以解吸的部分所占的比例减小。但这种趋势在两种土壤上低浓度范围内并不明显, 这可能是由于实验误差或其他未知的原因所致。

表 5 不同 p-NCB 初始浓度在连续两次解吸后剩余的量占总吸附量的比例 (%)

Table 5 Desorption rates of different initial concentrations after two sequential desorption steps

解吸步骤	红壤			水稻土			腐殖酸		
	18.0	132.5	2150.8	18.0	135.7	2416.6	74.2	359.5	871
1 次解吸	85.6	94.1	87.5	90.3	92.6	85.7	95.9	90.6	91.3
2 次解吸	82.3	90.0	84.4	83.1	87.8	84.5	91.3	85.4	84.9

### 3 结论

p-NCB 在土壤和腐殖酸上的吸附等温线随吸附时间会发生微小的变化, 经转化为对数形式的 Freundlich 方程进行线性拟合得到的参数  $n$  值随吸附时间的增大而减小, 反映了吸附剂的异质性随着吸附时间的延长

体现的更加明显。说明土壤中存在一些难以被吸附质在短期内就能达到的吸附位点。

由于吸附等温线非线性的特点, 吸附速率受浓度的影响, 低浓度时达到平衡所需的时间较长, 这是由于随着浓度的增加吸附质在吸附剂中的扩散速率增

大,因而达到平衡的时间很短。**p**-NCB在腐殖酸上的吸附在高吸附量时可能会造成吸附剂的“软化”,因而高浓度范围内的平衡在短期内即可达到。

**p**-NCB在两种土壤上的解吸很难,两步解吸所得的等温线与吸附等温线均不能互相重合,解吸存在很强的不可逆性,这可能是由于**p**-NCB与土壤中的非提取性有机质和“矿物-有机质”复合体之间的较强结合所致。而**p**-NCB在腐殖酸上连续四步解吸所得的等温线与吸附等温线均能重合,说明**p**-NCB在腐殖酸上的吸附是可逆的,两者之间作用较弱。

同吸附一样,解吸也受到浓度的影响,随着浓度的增加难以解吸的部分在总吸附量中占据的比例减小。这也归因于吸附等温线非线性的特点,随着浓度的增加吸附质与吸附剂的作用强度减弱,因而大部分吸附质更容易解吸。

#### 参考文献:

- [1] Luo L, Zhang SZ, Ma YB, Christie P, Huang HL. Facilitating effects of metal cations on phenanthrene sorption in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (7): 2 414–2 419
- [2] Pignatello JJ, Xing BS. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(1): 1–11
- [3] Kulikova NA, Perminova IV. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (17): 3 720–3 724
- [4] Shechter M, Chefetz B. Insights into the sorption properties of cutin and cutan biopolymers of cutin and cutan biopolymers. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(4): 1 165–1 171
- [5] Li Q, Minami M, Inagaki H. Acute and subchronic immunotoxicity of *p*-nitrochlorobenzene in mice (I): Effect on natural killer, cytotoxic T-lymphocyte activities and mitogen stimulated lymphocyte proliferation. *Toxicology*, 1998, 127(1): 223–232
- [6] Liang C. Market analysis and development projections for chlorobenzene product series. *China Chemical Reporter*, 2004, 26: 20
- [7] Jones CR, Liu YY, Sepai O, Yan HF, Sabbioni G. Internal exposure, health effects, and cancer risk of humans exposed to chloronitrobenzene. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(1): 387–394
- [8] Guo HQ, Zhang J, Liu ZY, Yang SG, Sun C. Effect of Tween80 and beta-cyclodextrin on the distribution of herbicide mefenacet in soil-water system. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177 (1/3): 1 039–1 045
- [9] 刘振宇, 郭会琴, 何欢, 杨绍贵, 孙成. 苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究. *环境科学*, 2009, 30(6): 1 756–1 761
- [10] Villholth KG. Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(5): 691–699
- [11] Xing BS, Pignatello JJ. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, 15(8): 1 282–1 288
- [12] Weber WJ, Huang WL. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(10): 880–888
- [13] Xing BS. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution*, 2001, 111(2): 303–309
- [14] Sheng GY, Johnston CT, Teppen BJ, Boyd SA. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49(6): 2 899–2 907
- [15] Haderlein SB, Schwarzenbach RP. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surface. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27(2): 316–326
- [16] Haderlein SB, Weissmahr KW, Schwarzenbach RP. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(2): 612–622
- [17] Ran Y, Sun K, Yang Y, Xing BS, Zeng E. Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(11): 3 952–3 958
- [18] Shi X, Ji LL, Zhu DQ. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 319–324
- [19] Wershaw RL. Model for Humus in Soil and Sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27(5): 814–816
- [20] Lu YF, Pignatello JJ. Sorption of apolar aromatic compounds to soil humic acid particles affected by aluminum (III) iron cross-linking. *J. Environ. Qual.*, 2004, 33(4): 1 314–1 321
- [21] Tang J, Weber WJ. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 2. Sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(5): 1 657–1 663
- [22] Xing BS, Pignatello JJ. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(3): 792–799
- [23] Huang WL, Weber WJ. A distributed reactivity model for sorption

- by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(22): 3 549–3 555
- [24] Braida WJ, White JC, Ferrandino FJ, Pignatello JJ. Effect of solute concentration on sorption of polyaromatic hydrocarbons in soil: Uptake rates. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(13): 2 765–2 772
- [25] Braida WJ, White JC, Zhao DY, Ferrandino FJ, Pignatello JJ. Concentration-dependent kinetics of pollutant desorption from soils. *Environmental Toxicology and Chemistry.*, 2002, 21(12): 2 573–2 580
- [26] Gunasekara AS, Xing BS. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.*, 2003, 32(1): 240–246

## Long Term Sorption and Multistep Desorption of p-Nitrochlorobenzene on Soils and Humic Acids

WANG Lei<sup>1</sup>, PENG Ying<sup>1</sup>, GUO Hui-qin<sup>2</sup>, ZHANG Juan<sup>1</sup>, HE Huan<sup>1</sup>, YANG Shao-gui<sup>1</sup>, SUN Cheng<sup>1</sup>

(1 *State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse (School of Environment, Nanjing University)*, Nanjing 210046, China; 2 *Key Laboratory of Ecological Diagnosis-remediation and Pollution Blocking Technology (School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University)*, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** Long-term sorption and multi-step desorption of p-Nitrochlorobenzene (p-NCB) on two soils and humic acids were studied by using bath equilibrium methods. The results showed that both sorption amount and nonlinearity of isotherm were time-dependent, which were increased as the sorption time prolonged. Initial aqueous concentration had great effect on the sorption rate of p-NCB. It needed more time to reach sorption equilibrium for the lower concentration samples than for the higher ones. For the two soils tested, both the one- and two-steps desorption isotherms could not overlap with the sorption isotherms, indicating the strong sorption hysteresis of p-NCB on the two soils. As concerned with humic acids, although the sorption of p-NCB on them presented a nonlinear characteristic ( $n=0.794$ ), the one- to four-steps desorption isotherms were almost overlapped with the sorption isotherms. All the sorption and sequential four-steps desorption data fell on almost a same line, with a correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.988 by logarithmic scale linear regression, which indicated that the sorption of p-NCB on humic acids was almost completely reversible.

**Key words:** p-NCB, Soil, Humic acid, Long term sorption, Multi-step desorption