

四氯乙烯和萘在氧化前后的含水层土壤上的吸附与加标解吸研究^①

王 磊¹, 丁浩然², 陈 樯¹, 祝 欣¹, 陈然然¹, 龙 涛^{1*}, 王 荐¹, 林玉锁¹

(1 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室(环境保护部南京环境科学研究所), 南京 210042;

2 北京建工环境修复股份有限公司武汉分公司, 武汉 430000)

摘 要: 采用批量平衡实验法研究了四氯乙烯和萘在过氧化氢氧化前后含水层土壤上的吸附。原土经过过氧化氢处理后有机质含量明显降低, 但是处理前后的土样对四氯乙烯和萘的吸附差别极小。过氧化氢对原土中极性官能团的破坏使原土中的大分子有机质变为小分子的可溶性有机质离开体系, 造成土壤有机质含量降低。这些具有极性官能团的大分子有机质对研究的两种化合物的吸附贡献很小。在调节液固比使各种单一体系中的液相浓度差异达到一至两个数量级的情况下, 加标解吸体系下的等温线仍表现为非常规的近似水平线, 说明液相浓度的降低不足以使土壤中吸附的化合物发生解吸。这一结果从另一侧面说明两种目标物在研究土壤上的吸附是以在致密有机相上的吸附为主, 而这部分有机质不会被过氧化氢所氧化。因此, 在评估污染土壤对地下水的危害时, 需慎重使用通过吸附实验得到并基于有机质总量的分配系数。

关键词: 四氯乙烯; 萘; 含水层土壤; 吸附; 加标解吸

中图分类号: X131; O647

近年来, 我国地下水污染问题日益突出, 只有了解污染物在含水层中的迁移转化行为, 才能对地下水污染进行有效的防治。由于含水层土壤处于一种液态环境中, 其所处环境、生物组成与包气带土壤差异较大, 而生物活动和环境条件是影响有机质演变的重要因素。此外, 含水层的高压条件以及土壤矿物的风化程度都会影响有机质的结构和形态, 进而影响其对疏水性有机化合物的吸附与解吸行为^[1]。吸附作用能够大大降低污染物在液相中的浓度, 进而降低污染物的生物有效性^[2]。解吸作用是吸附的逆过程, 决定了污染物是否会由于液相浓度的降低再次进入水体。最近30年来, 国内外对有机污染物在表层土壤(地表下0~20 cm)中的吸附机制研究较多, 形成了目前比较被认可的分配理论^[3]和双模理论^[4-5], 肯定了土壤有机质在对有机污染物吸附中的主导贡献。一些研究中也证实了土壤矿物有时也会对特定的疏水性有机化合物的吸附产生不可忽视的作用^[6-7]。但是鉴于化合物种类的特殊性和对某些特定交换态离子的要求, 一般来

说自然土壤中这种情况较为少见。吸附实验所采用的批量平衡实验方法主要研究化合物在液固两相体系中不同溶质浓度下的平衡^[3,6], 这一方法的实验条件与地下水中有有机污染物在饱和含水层土壤中的吸附环境较为相似。较之表层土壤, 目前对含水层土壤的有机质组成及吸附解吸行为的研究还相对较少。

四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)是一种常见的有机溶剂, 是化工类污染场地中常见的污染物之一。由于其溶解度较低且密度大于水, 因而当浓度较大时会形成DNAPL(重型非水相液体)向含水层底部迁移, 对地下水造成持续的污染。萘(naphthalene, NAP)是工业上最重要的一种稠环芳香烃, 是重要的中间体, 可用于生产邻苯二甲酸酐、染料中间体、橡胶助剂和杀虫剂等。NAP也是工业污染场地中出现频率极高的有机污染物之一。本文研究了过氧化氢处理前后含水层土壤对PCE和NAP的吸附与解吸, 考察含水层土壤有机质中不同组分对吸附的贡献, 以及两种污染物在土壤上的加标解吸行为与液固吸附的

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2013AA06A208), 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2014), 江苏省环保科研课题(2012037)和人社部高层次留学人才回国工作经费(2013)资助。

* 通讯作者(longtao@nies.org)

作者简介: 王磊(1986—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为土壤与地下水污染防治。E-mail: leiwang@nies.org

对比,以探索两种疏水性有机污染物在含水层土壤上的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤和试剂

供试土壤采自浙江省杭州市,土壤样品为砂质壤土,其中砂粒(0.075~0.25 mm)含量为 23 g/kg,粉粒(0.005~0.075 mm)含量为 911 g/kg,黏粒(<0.005 mm)含量为 66 g/kg。土样经自然风干研磨后过 80 目筛,在室温下储存于棕色广口玻璃瓶中备用。土壤基本性质列于表 1。萘(NAP,分析纯)购自天津石英钟丁霸州市化工分厂(原天津南开化工厂),熔点范围为 79.5~82.5℃;四氯乙烯(PCE,分析纯)购自南京化学试剂有限公司。两种目标物的基本理化性质见表 2 所示。实验用的甲醇为色谱纯,购自德国默克公司,其他实验试剂均为分析纯及以上规格,在实验中直接使用。实验用水为超纯水。

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physicochemical properties of tested soils

土样	采样点	有机质(g/kg)	pH(土:水=1:10)
地下 6 m 原土	浙江杭州	2.49	7.93
过氧化氢处理后土样	—	1.43	7.31

表 2 目标物基本理化性质^[9]
Table 2 Basic properties of tested compounds

化合物	<i>M</i>	<i>S_w</i> (mg/L)	<i>K_{ow}</i>	<i>V_m</i> [*] (立方埃)
四氯乙烯	165.8	141.1	758.58	99.6656
萘	128.2	32.2	2137.96	112.031

注: *分子体积,使用 chem3D 计算。

原土的氧化处理方法为:土壤中加入一定体积含量为 30% 的过氧化氢溶液,30℃下搅拌使其反应,如此反复,至不再产生气泡时为止。反应结束后倒出上清液,用去离子水清洗若干次以洗去土壤中多余的过氧化氢^[5,8]。

1.2 实验仪器

气质联用仪 GC-MS (Agilent 7890A、5975C),吹扫捕集进样器(Eclipse 4552&4660),低温高速离心机(GR21G),扫描电镜(JSM-7600F)。

1.3 实验方法

吸附实验采取批量平衡的方法。准确称取 0.5 g 的干燥土壤样品于 43 ml 棕色玻璃瓶中(预实验表明,在实验浓度范围内,0.5 g 的土壤添加量可以使溶质的吸附量在 30%~70% 之间),向瓶中加入一定体积的背景电解质溶液(0.02 mol/L NaCl),待两者混合均匀后用微量进样器加入一定量 NAP 和 PCE 的甲

醇储备液(10 000 mg/L)。为避免共溶剂效应,加入甲醇的体积不高于溶液总体积的 0.1%^[9]。加入储备液后将背景电解质溶液加满并盖上带有聚四氟乙烯的瓶盖,拧紧密闭;随后将玻璃瓶置于旋转混合器中进行反应,转速为 8 r/min。反应在实验室空调环境中进行,室温 26℃。待反应两天后将样品在 2 500 r/min 的转速下离心 15 min,直接放入吹扫捕集进样器中,采用 GC-MS 测有机物的浓度,根据差量法计算各有机物的吸附量。每组设两个平行和无吸附剂的空白对照。对照实验表明,2 天实验过程中 NAP 和 PCE 的损失均小于 1%,可以忽略。

解吸实验采用加标解吸的方法。将一定浓度的 PCE 和 NAP 的正己烷储备液加入到处理后的原土样品中,液固比为 1:1,加入储备液后使液体与土壤混合物呈悬浊液状(此情况下充分搅拌可使土样加标均匀);随后,将混合物置于通风橱中挥发 48 h,至样品呈干燥状为止。解吸实验的条件与吸附实验相同。称取不同质量的加标土壤于 22 ml 和 43 ml 的安培瓶中,瓶中注满前述背景电解质溶液,随后盖上带有聚四氟乙烯垫片的瓶盖并拧紧,使溶液处于顶空状态;将安培瓶置于旋转混合器中进行反应,转速为 8 r/min;待反应结束后将样品在 2 500 r/min 的转速下离心 15 min,测定上清液的浓度,根据差量法计算各有机物的吸附量。

1.4 样品分析方法

有机物的测试按照 EPA 方法 8260C 使用吹扫捕集进样器-GC-MS 进行测试。吹扫捕集器的主要条件为:吹扫时间 11 min;吹扫气体压力 0.9 psi;吹扫温度 100℃;脱附时间 2 min,温度 190℃;烘焙时间 8 min,温度 210℃;捕集管温度 10℃。GC-MS 装备有 DB-VRX 30 m×0.25 mm×1.4 μm 毛细管柱,开始时毛细管柱的温度为 40℃,设定为 5 min,然后以 8℃/min 升至 200℃,10℃/min 升至 230℃,保持 2 min;仪器进样口温度为 200℃,分流进样,分流比为 50:1;载气为高纯氦气,流量为 1 ml/min,恒流模式;传输线温度为 250℃;离子源(EI 源)温度为 230℃;Quadrupole(四级杆)温度为 150℃;扫描范围为 35~260 amu。扫描电镜条件:干燥后的样品贴到塑料台上,喷碳后,在热场发射环境扫描电镜(SEM, JSM-7600F, 日本)下观察样品形态,并利用 X 射线能谱的点、线、面采集功能分析样品中的元素分布情况。

1.5 数据分析

有机物在各个土样上的吸附数据用对数形式的 Freundlich 方程拟合:

$\log Q_e = \log K_f + n \log C_e$
式中： Q_e 为有机物在固相上吸附的浓度(mmol/kg)； C_e 为平衡时的液相浓度； $\log K_f$ 和 n 是通过软件 Sigmaplot 12 将数据转化为对数形式并进行线性拟合得到的； K_f 代表吸附亲和力，单位： $(\text{mg/kg})/(\text{mg/L})^n$ ； n 代表等温线的非线性程度，无量纲； K_f 代表单位浓度($C_e = 1$)时的分配系数。

2 结果与讨论

2.1 PCE 和 NAP 在土壤上的吸附

图 1 为 PCE 和 NAP 在地下 6 m 原土上的吸附等温线，吸附结果可以用 Freundlich 模型较好地拟合($R^2>0.95$)(表 3)，两种化合物的吸附等温线均具有一定的非线性， n 值分别为 0.937(PCE)和 1.277(NAP)。比较两种化合物分别在 C_e 为 1 mg/L 和 10 mg/L 时的分配系数发现：当 C_e 为 1 mg/L 时， $K_d(Q_e/C_e)$ 分别为 164.81 (PCE)和 140.28(NAP)；当 C_e 为 10 mg/L 时， K_d 分别为 144.56(PCE)和 206.57(NAP)。说明在低浓度下，PCE 在原土上的吸附强于 NAP，而在较高浓度时，NAP 的吸附要强于 PCE。造成这一现象的原因可能是较 PCE，NAP 具有更强的疏水性($K_{ow,NAP}>>K_{ow,PCE}$)，从而在较高的液相浓度时，NAP 更容易吸附到土壤上的低能量疏水性吸附位，并可能在土壤中某些特殊孔隙上发生了多分子层吸附($n = 1.277$)。

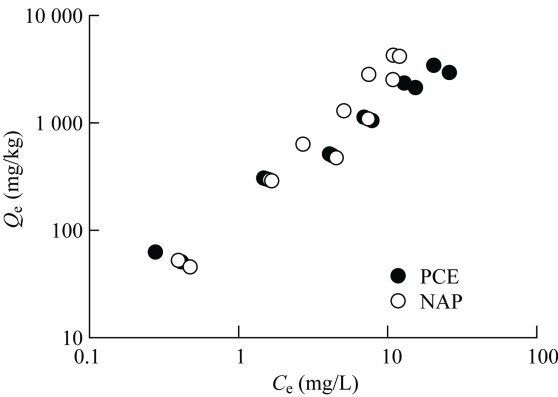


图 1 PCE 和 NAP 在含水层土壤上的吸附
Fig. 1 Sorption isotherms of PCE and NAP on the aquifer soil samples

表 3 吸附等温线的 Freundlich 模型拟合参数
Table 3 The fitted Freundlich model parameters of the isotherms for sorption

土样	$\log K_f$	n	R^2	N
PCE-原土	2.217	0.937	0.976	12
NAP-原土	2.147	1.277	0.950	12
PCE-H ₂ O ₂ 处理后土样	2.143	0.955	0.951	12
NAP- H ₂ O ₂ 处理后土样	2.184	1.189	0.950	12

注：N 表示样品数。

图 2 为两种目标化合物 PCE 和 NAP 在氧化后的土壤样品上的吸附。从图 2 中可以明显的看出，氧化前后的土壤对两种化合物的吸附等温线差异很小。对 Freundlich 方程拟合后的结果进行比较：氧化前后 PCE 在两种土样上的 $\log K_f$ 值分别为 2.217 和 2.143，仅降低了 3.3%， n 值分别为 0.937 和 0.955，无实质性变化；处理前后的 NAP 在两种土样上的 $\log K_f$ 值分别为 2.147 和 2.184，升高了 1.72%， n 值分别为 1.277 和 1.189。

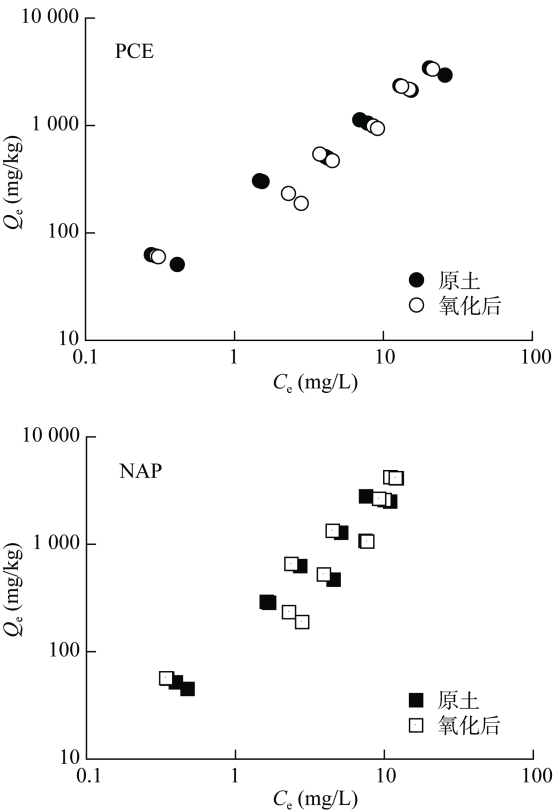


图 2 PCE 和 NAP 在原土及处理后土壤上的吸附
Fig. 2 Sorption isotherms of PCE and NAP on the soils before and after oxidation

土壤有机质在土壤对疏水性有机化合物的吸附中具有主导作用，其原因主要在于土壤极性组分(如矿物等)在水环境中基本被极性较强的水分子所占据，而非极性的疏水性化合物会被吸附在非极性组分表面或溶解在土壤有机相中^[5,10]。当土壤有机质含量大于 1‰ 时，土壤矿物对疏水性有机物的吸附贡献便可忽略^[11]。从表 1 中可以看出，处理后的土壤样品有机质含量明显减低，由 2.49 g/kg 降低到 1.43 g/kg，下降了 42.6%，但是有机质含量的减少并未使土壤对两种不同类型疏水性化合物的吸附造成影响。这一结果与有机质主导的疏水性有机化合物在土壤上的吸附有一些矛盾之处(分配理论中吸附系数 $K_d=K_{oc}f_{oc}$ ，

分配系数与有机质含量呈正比),但与之前的研究有较为相似的结果:活化过硫酸钠氧化对土壤有机质的去除率最高可达 71.9%,但是氧化后的土壤对 3 种化合物(甲苯、氯苯和萘)的吸附与原土相比没有明显的差异,甚至有的略有升高^[12]。

近年来的部分研究也有类似的结论,Shi 等^[7]的研究发现,去除土壤腐殖酸后并未影响土壤对 1,3,5-三氯苯和 1,3,5-三硝基苯的吸附,研究认为土壤中致密型、非提取态有机质对疏水性有机化合物的吸附起主要贡献。刘振宇等^[8]发现使用过氧化氢处理两种土壤后(土壤有机质分别下降了 86.2% 和 62.2%),土壤对苯噻草胺的吸附系数大大降低(分别下降了 81.52% 和 60.15%)。这一结果与本实验中的情形反差很大。通过比较这 3 种研究的目标化合物发现,本实验中所采用的 NAP 与 PCE 均为非极性化合物,而苯噻草胺是一种极性有机化合物,结构中含有醚及酮等极性基团,此外结构中的 S 及 N 原子上也存在孤对电子,可作为电子供体。

从溶解能角度分析,极性有机质对非极性化合物的分配作用类似于极性溶剂溶解非极性化合物的分子。这一过程需要在体系内为非极性分子创造“空穴”,破坏了溶剂本身分子间的键合作用。而空穴中的分子也由于周围溶剂分子之间的键合大大限制了其本身的自由度。两部分能量之和是非极性分子溶于极性溶剂这一过程的能量壁垒。因此,非极性化合物更容易吸附于非极性较强的有机质中。Mao 等^[13]的研究发现,吸附剂中无定形脂肪碳含量与菲的吸附量呈显著的正相关,而脂肪碳是有机质中典型的非极性组分之一。Hung 等^[14]研究发现,淀粉和纤维素类极性有机质对极性化合物的吸附能力强于极性较弱的脂类物质,而对非极性化合物的吸附能力则弱于脂类物质。土壤有机质中的浓缩相有机质(如胡敏素,炭黑等)是对吸附起主要贡献的组分^[1]。这些研究结论的相似之处在于都肯定了有机质中的非极性组分在非极性化合物吸附中的主要贡献。

本实验中采用的氧化剂过氧化氢是一种较为常见的有机物氧化剂和漂白剂,它可以离解成过氧氢离子和氢离子,前者是主要的氧化成分。过氧化氢对土壤有机质的氧化主要是对木质素和碳水化合物的破坏^[15],它可以使醚键断裂,将不饱和的烯键氧化成二元羧酸^[16],将酚羟基、醌(邻醌和对醌)等基团氧化成羧酸^[17],这也是过氧化氢对一般色素的漂白机理。在铁离子存在下,过氧化氢还可以氧化 2,4-D(2,4-苯氧乙酸)^[18]。在碳酸氢根存在时,硫化物也可以被过氧化氢氧化^[19]。

图 3 为氧化前后土壤颗粒的扫描电镜图,上图为

原土的图像,下图为氧化后土样的图像,每组图像分别放大 800 倍及 3 000 倍。由图中可以比较明显地看到,原土颗粒较为分明,土壤颗粒间的团聚结构稳定。然而,从氧化后的土样图像中可以明显地看出有较多细小颗粒与大颗粒的分离,即土壤团聚体的破坏。而土壤有机质在维持土壤团聚体的结构上起着十分重要的作用^[1,20]。表 4 为对原土及氧化后土样进行微区表面元素分析的结果(3 组实验样品呈现出基本类似的结果,故这里只列出其中一组)。由表 4 可以发现:氧化后的土样中很多金属元素含量较氧化前明显降低,如 Mg、Al、Fe 等金属,氧化后金属 Mg 含量下降了 97%,金属 Fe 下降了 92.1%,金属 Al 下降了 84.1%。此外,Na、K、Mn 等金属含量也有不同程度的下降。这些金属元素的减少极有可能与土壤表面有机极性基团(阳离子交换点位)被过氧化氢破坏有关。

过氧化氢是一种相对柔和的氧化剂,已有文献的记载中,在没有特定催化剂存在的条件下其对有机质的氧化多为对有机质中极性官能团(如酚、醌、醚和巯基等)的破坏。在本研究中,过氧化氢对上述官能团的破坏可能直接导致了原土中的大分子有机质变为小分子的可溶性有机质。这些小分子的可溶性有机质伴随着反应后样品溶液的更换从体系中离开,这是造成处理后土样有机质含量降低的主要原因。所以,从有机质本身的性质上讲,过氧化氢处理使原土中的大分子含极性官能团的有机质减少,而对疏水性有机化合物的吸附起主导作用的非极性有机质及其他致密相有机质在处理前后未受影响。在这种情形下,原土壤经过氧化氢处理前后对两种目标化合物的吸附没有表现出明显的差别。

2.2 PCE 和 NAP 在土壤上的加标解吸

图 4 为在原土上加标的目标化合物在不同液固比条件下的解吸平衡等温线与原土吸附两种化合物等温线的对比。本研究中对加标原土上目标化合物的定量采用甲醇超声萃取法,是被证明可用来完全萃取土壤中多种有机化合物的方法^[21],因此可以用做对土壤中未经老化的总有机化合物浓度的定量方法。从图 4 中可以看出,尽管调节液固比使各种单一体系下的液相浓度差异达到了 1~2 个数量级,该体系下的吸附等温线仍表现出了非常规的近似水平线,说明液相浓度的降低不足以使土壤中吸附的化合物解吸。深入分析解吸数据可以得出,PCE 的最大解吸率不足 34%,最低为 12.45%;而 NAP 的最大解吸率仅为 1.09%。尽管 PCE 的加标浓度(21.52 mg/kg)远低于 NAP 的加标浓度(569.86 mg/kg),PCE 的解吸率仍然明显高于 NAP。根据 Chiou 的分配理论和 Weber 等

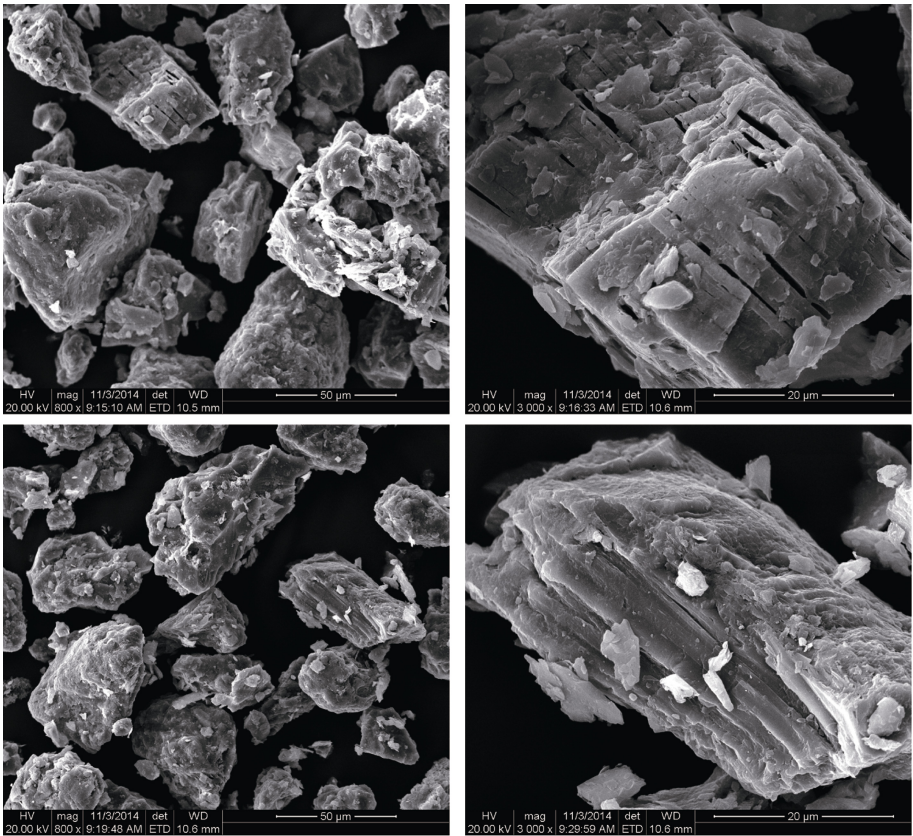


图 3 氧化前后土壤颗粒的扫描电镜图像(上图为原土，下图为氧化后土样)

Fig. 3 The scanning electron microscope pictures of the aquifer soil before and after oxidation(the top was the original soil, and the picture below was the sample after oxidation)

表 4 氧化前后的土壤样品表面微区元素含量变化

Table 4 The micro-surface element contents of the soil samples before and after oxidation

元素	原土		氧化后	
	质量分 数(%)	摩尔分数 (%)	质量分 数(%)	摩尔分数 (%)
N	9.72	13.43	9.72	13.02
O	53.61	64.84	53.53	62.79
Na	0.27	0.23	0.10	0.08
Mg	5.67	4.51	0.22	0.17
Al	6.48	4.65	1.06	0.74
Si	11.16	7.69	33.84	22.61
K	0.31	0.16	0.31	0.15
Ca	0.56	0.27	0.22	0.10
Mn	0.21	0.07	0.02	0.01
Fe	12.00	4.16	1.00	0.33

的双模理论^[2-3]，疏水性有机物分配进入土壤有机质这一过程在自然条件下是可逆的、低热的，即分配进入有机质中的有机物浓度与液相浓度呈正比，当溶液浓度降低时有机质中的化合物在不必施加任何外加能量的条件下即可解吸到溶液中。而本实验中所表现出的解吸率极低的情况说明两种目标化合物在土壤有机质上的分配占总吸附的比例较低，这一结果与两种

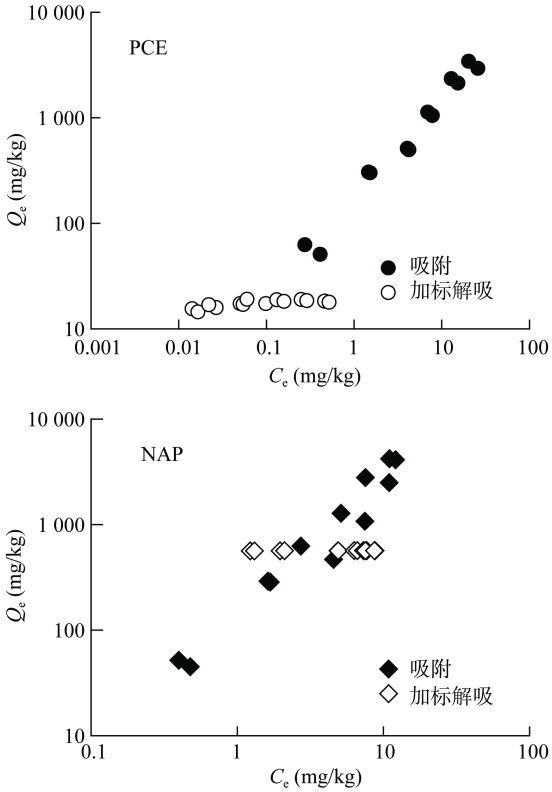


图 4 PCE 和 NAP 在原土上的吸附和加标土壤上的解吸

Fig. 4 Sorption isotherms of PCE and NAP on soil and the desorption isotherms of PCE and NAP from the spiked soil samples

目标化合物在原土上的非线性吸附现象是吻合的。由于过氧化氢处理前后土壤的关键吸附参数(K_f 和 n)基本没有差异,说明处理前后土壤对两种化合物的吸附机制没有差别。因而,两种化合物在原土上的吸附是以在致密型有机碳(如土壤胡敏素及黑炭)上的吸附为主^[3,8,22]。Pan 等^[23]的研究表明由于胡敏素具有致密的结构,较大的比表面积和可观的微孔数量,从而导致结合在胡敏素上的有机溶质是难以解吸的。有证据表明,NAP 可作为 π 电子供体与 π 电子密度低的苯系物发生 π - π EDA(Electron Donor-Acceptor)作用^[24]。芳香性结构在致密型有机碳中十分普遍^[8,25]。因而,NAP 与致密型有机碳的特殊作用也可能是导致 NAP 的解吸率远低于 PCE 的原因。

一般地,在衡量土壤对有机化合物的吸附能力时是以该污染物在固液平衡体系中在土壤上的吸附为依据。吸附是将液相中的溶质吸附到土壤样品上,这个过程与污染的地下水流经清洁土壤时的情景类似。与之相反,当清洁的地下水流经已受污染的土壤时,根据本文提出的假设,则不宜采用固液平衡体系得出的分配系数衡量。在评估污染土壤对地下水的危害时,建议对污染物吸附解吸的动力学过程认真进行考虑。

图 5 为解吸前后土壤固相上的浓度差与平衡时液相浓度的关系。从图中可以看出,PCE 的固相浓度变化与平衡时的液相浓度基本无关。这也验证了两种目标化合物在研究土壤上的吸附不是以分配作用为主,而是其他机制主导。NAP 的固相浓度变化与平衡时的液相浓度之间有一定的负相关,即平衡时液相浓度越大,固相的浓度变化越小。造成这一现象的原因可能是由于 NAP 的溶解能较大(NAP 的溶解度远低于 PCE),溶解能可能是限制 NAP 解吸的一个关键

因素。然而该因素无法改变整体的解吸趋势,处于非理想吸附态^[2]的疏水性有机化合物在没有外加能量的情况下的是很难解吸的。

3 结论

1) 尽管过氧化氢处理后的土样有机质含量较原土明显降低,但是处理前后的土壤对两种疏水性有机化合物(PCE 和 NAP)的吸附几乎没有差别。过氧化氢对原土中极性官能团的破坏使原土中的大分子有机质变为小分子的可溶性有机质。这些小分子的可溶性有机质伴随样品溶液的更换从体系中离开是造成处理后土样有机质含量降低的主要原因。而这些具有极性官能团的大分子有机质对吸附两种化合物几乎没有贡献。

2) 加标解吸体系下的等温线表现出了非常规的近似水平线,尽管调节液固比使各种单一体系中的液相浓度差异达到了 1~2 个数量级,说明液相浓度的降低不足以使土壤中持留的化合物解吸出来。这一结果从另一侧面说明两种目标物在研究土壤上的吸附是以吸附在致密有机相上为主,NAP 在这部分有机相上的吸附可能兼有其他吸附机制的贡献,从而较 PCE 更难以从吸附态解吸。这部分有机相受过氧化氢氧化化的影响较小。因此,在评估污染土壤对地下水的危害时,不宜简单采用传统的固液平衡假设进行衡量。

参考文献:

- [1] 王磊,孙成,郭会琴. 土壤有机质对疏水性有机污染物的非线性吸附及其影响因素[J]. 土壤, 2012, 44(3): 366-373
- [2] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(20): 4 259-4 265
- [3] Chiou CT. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002
- [4] LeBoeuf EJ, Weber WJ Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(1): 1 697-1 702
- [5] LeBoeuf EJ, Weber WJ Jr. Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(17): 3 623-3 631
- [6] Pignatello JJ, Xing BS. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environ[J]. Sci. Technol., 1996, 30(1): 1-11

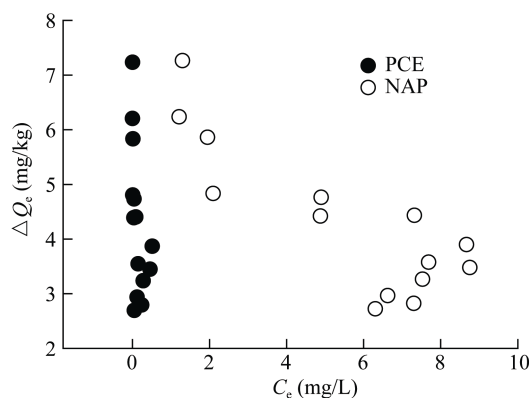


图 5 解吸时液相平衡浓度与土壤固相浓度差之间的关系
Fig. 5 The relationship between the equilibrium solution concentration and solid phase concentration change

- [7] Shi X, Ji LL, Zhu DQ. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 319–324
- [8] 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[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1 756–1 761
- [9] Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM. *Environmental Organic Chemistry*[M]. 2nd ed. New York: Wiley-Inter-Science, 2003
- [10] Chiou CT, Peters LJ, Freed VH. A physical concept of soil water equilibria for nonionic organic compounds[J]. *Science*, 1979, 206: 831–832
- [11] Schwarzenbach RP, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater[J]. *Laboratory sorption studies. Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15(11): 1 360–1 367
- [12] 丁浩然, 王磊, 龙涛, 祝欣, 田猛, 万金忠, 林玉锁. 活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物吸附特性的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52(2): 336–337
- [13] Mao JD, Ding GW, Xing BS. Domain mobility of humic acids investigated with one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance: Support for dual-mode sorption model[J]. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2002, 33(9/10): 1 679–1 688
- [14] Hung HW, Lin TF, Chiou CT. Partition coefficients of organic contaminants with carbohydrates[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(14): 5 430–5 436
- [15] 黄显南, 黄冬梅, 覃程荣, 王松锋. 纸浆 TCF 漂白中碳水化会物的保护[J]. *纸和造纸*, 2005, 2005(5): 63–66
- [16] Sato K, Aoki M, Noyori R. A “Green” Route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide[J]. *Science*, 1998, 241: 1 646–1 647
- [17] 李新平, 伍胜. 木素醌型发色基团与过氧化氢反应特性的研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, 14(4): 52–56
- [18] Sun YF, Pignatello JJ. Chemical treatment of pesticide wastes evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1992, 40(2): 322–327
- [19] Richardson DE., Yao HR, Frank KM., Bennett DA. Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: Oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(8): 1729–1739
- [20] Wershaw RL. Model for humus in soil and sediment[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27(5): 814–816
- [21] 郭会琴. 表面活性剂及有机溶剂增溶洗脱污染土壤中典型有机物的研究[D]. 南京: 南京大学, 2009
- [22] Liu P, Zhu DQ, Zhang H, Shi X, Sun HY, Dang F. Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 1 053–1 060
- [23] Pan B, Xing BS, Liu WX, Tao S, Lin XM, Zhang YX, Xiao Y, Dai HC, Yuan HS. Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(3): 24–33
- [24] Zhu DQ, Hyun S, Pignatello JJ, Lee LS. Evidence for π - π Electron Donor-Acceptor interactions between π -Donor aromatic compounds and π -Acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(14): 4 361–4 368
- [25] Chefetz B, Xing BS. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(6): 1 680–1 688

Sorption and Spiked Sample Desorption of Tetrachloroethylene and Naphthalene in Aquifer Soils

WANG Lei¹, DING Hao-ran², CHEN Qiang¹, ZHU Xin¹, CHEN Ran-ran¹,
LONG Tao^{1*}, WANG Jian¹, LIN Yu-suo¹

(1 *State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China*; 2 *Wuhan Branch of Beijing Construction Engineering Group Environmental Remediation Incorporated Company, Wuhan 430000, China*)

Abstract: Sorption and desorption of tetrachloroethylene (PCE) and naphthalene (NAP) on the aquifer soils were studied by using bath equilibrium methods. The organic matter contents of the soil samples were decreased obviously after oxidation by hydrogen peroxide (H_2O_2) at room temperature, but the sorption isotherms of the two hydrophobic compounds to the aquifer soils before and after oxidation were almost overlapped. Hydrogen peroxide could damage the polar functional groups of organic macromolecular of the original soil into small polar molecules and then left the system by subsequent treatment, which may be the key reason for the decrease of soil organic matter content. These polar functional groups of organic macromolecular had little contribution to sorption of the two non-polar compounds. In the desorption system, the isotherms showed unconventional approximate horizontal while the equilibrium concentration had one to two orders of magnitude differences, which showed that decreasing the equilibrium concentration was not enough to make the compounds desorb from the solid phase. The results showed that sorption of the compounds used in this study to the condensed organic phase dominated the overall sorption on the soil and this part of organic phase was hard to be oxidized by hydrogen peroxide. Thus, it should be careful to make use of the distribution coefficient measured by traditional solid-liquid equilibrium system in soil and groundwater pollution risk assessment.

Key words: PCE; NAP; Aquifer soils; Sorption; Spiked desorption