2,4－二氯苯酚在松花江沉积物上的吸附解吸

高 鹏，冯玉杰，孙清芳，张照韩

（哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室，哈尔滨 150090，yujief@hit.edu.cn）

摘 要：在松花江3个典型断面（哈尔滨、达连河和佳木斯）采集了3类不同性质的沉积物，分别研究了2,4－二氯苯酚在松花江沉积物上的吸附－解吸特性. 结果表明：2,4－二氯苯酚在3种沉积物上的吸附在24 h内均可达到吸附平衡，其吸附－解吸过程符合Freundlich方程（$R^2>0.92$）. 在3类沉积物样品上的吸附作用强度大小依次为佳木斯沉积物＞达连河沉积物＞哈尔滨沉积物. 2,4－二氯苯酚在3种沉积物上吸附－解吸滞后系数（*HI*）都小于1，说明2,4－二氯苯酚的解吸行为存在较为明显的滞后现象，*HI*值大小依次为：哈尔滨＞达连河＞佳木斯. *HI*值与沉积物理化性质成正相关（$R^2>0.444$）.

关键词：2,4－二氯苯酚；松花江；沉积物；吸附；解吸

中图分类号：X131.3 **文献标志码**：A **文章编号**：0367－6234(2010)06－0967－05

Adsorption and desorption of 2,4-Dichlorophenol (2,4－DCP) on the sediment of Songhua River

GAO Peng, FENG Yu-jie, SUN Qing-fang, ZHANG Zhao-han

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, yujie@hit.edu.cn)

Abstract: In this paper, the batch isotherm experiments were performed to study the characteristics of adsorption and desorption of 2,4-DCP on three sediments with different physical-chemical characters, which were collected from the Songhua River in Harbin, Dalianhe and Jiamusi. Experimental results demonstrate that the adsorption of 2,4-DCP in three sediments can be completely balanced in 24 h. The adsorption isotherm is nonlinear and fitted with the form of the Freundlich equation under experimental condition ($R^2>0.92$). The adsorption capacity of sediment follows the order: Jiamusi sediment > Dalianhe sediment > Harbin sediment. The value of *HI* follows the order: Harbin sediment > Dalianhe sediment > Jiamusi sediment. The desorption process of 2,4-DCP has an obvious hysteresis, and all of them are less than 1. Furthermore, the co-relationship between *HI* and the physical-chemical characters of sediment is positive ($R^2>0.444$).

Key words: 2,4-Dichlorophenol; the Songhua River; sediment; adsorption; desorption

多元酚（phenolic compounds）是有机化工工业的基本原料，大多数酚类化合物在水中具有较高的溶解度，增强了酚类化合物迁移转化的能力，使它成为水环境中主要的污染物之一[1-2].

美国环保局基于有毒化学物的毒性、自然降解的可能性及在水体中出现的概率等因素，已把苯酚、邻氯苯酚、2,4－二氯苯酚、三氯苯酚和五氯苯酚等酚类化合物列入129种优先控制的污染物名单[3-6]；在我国环境优先污染物“黑名单”中，也包括苯酚、氯代酚、硝基酚等几种酚类化合物[7]. 松花江全长超过2 000 km，多元酚的迁移转化和最终归趋备受关注. 吸附是多元酚进入沉积物的一个重要方式，对其在环境中的迁移转化和归趋起着重要的作用；解吸则是多元酚从沉积

收稿日期：2010－03－01.

基金项目：国家高技术研究发展计划资助项目（2007AA06A411）；
国家创新研究团体基金资助项目（50821002）；
黑龙江省重大科技攻关资助项目（GA06C201－3）.

作者简介：高 鹏（1976—），男，博士研究生；
冯玉杰（1966—），女，教授，博士生导师.

物中释放出来形成二次污染的一个重要过程. 研究多元酚在沉积物中的吸附和解吸对于认识多元酚类污染物在河流生态环境迁移归趋具有重要意义.

松花江流域是我国重要的煤炭生产基地,其中松花江干流和支流分布着数十家煤化工生产基地. 经处理的煤化工废水依然含有一定浓度的有机物污染物,芳香族化合物特别是多元酚在其中所占比例很高. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室从 2007 年开始对松花江干流进行了为期 3 年的多元酚类污染物监测. 监测结果表明, 在松花江干流 11 个监测断面中均有多元酚检出,其中 2,4 - 二氯苯酚在氯代酚类污染物中检出率最高. 氯酚在沉积物和水相间的分配行为除与氯酚的性质有关外,还受到沉积物性质的强烈影响,如沉积物的孔隙结构、比表面积,以及有机质含量及组成等,其中起重要作用的是有机质含量及组成. 何江等[8]研究了 2,4 - 二氯苯酚等酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附行为,结果表明酚类化合物在黄河水体沉积物上的吸附量随 pH 值的增大而减小;随着离子强度的增加而增加. 本文以 2,4 - 二氯苯酚作为目标污染物,研究其在松花江 3 种沉积物上的吸附解吸行为.

1 试 验

1.1 样品采集

选取松花江哈尔滨江段(苏家屯),达连河江段和佳木斯江段的表层沉积物(0 ~ 10 cm)进行实验,沉积物去除杂物后冷冻干燥. 采用电极法、$NH_4Cl - C_2H_5OH$ 法、TOC 测定仪、全自动氮吸附比表面积测试仪和 Zeta 电位仪测定了沉积物的 pH 值、CEC、比表面积、总有机碳含量和沉积物表面电位. 3 种沉积物理化性质见表 1.

表 1 沉积物样品的理化性质

沉积物	pH	CEC/(cmol · g^{-1})	Total C/%	比表面积/(m^2 · g^{-1})	Zeta 电位 at pH 7/mV
哈尔滨江段	6.67	7.25	3.04	24.435	-11.2
依兰江段	7.17	12.10	10.73	22.795	-16.2
佳木斯江段	7.33	20.56	11.18	31.219	-19.5

1.2 2,4 - 二氯苯酚溶液的制备及分析

准确称取 100 mg 2,4 - 二氯苯酚用电解质溶液配制成 0.1 g/L 2,4 - 二氯苯酚储备液, 置于4 ℃冰箱中备用. 电解质溶液包括 0.05 mmol/L $CaCl_2$ 和 100 mg/L的 NaN_3 用来维持溶液离子强度和在随后吸附解吸试验中抑制微生物活性. 吸附 - 解吸实验后将 2,4 - 二氯苯酚溶液过 0.45 μm 滤膜,采用高效液相色谱法(HPLC)分析. 色谱柱: Waters - C18, 416 × 150 mm,5 μm, 100 A; 流动相: 甲醇/水 = 70/30; 流量:1 mL/min; 柱温:室温;压力: 10 MPa;进样量: 10 μL;紫外检测器波长: 295 nm.

1.3 吸附 - 解吸实验

吸附动力学与等温实验采用间歇式平衡实验法,称取 0.1 g 沉积物样品于玻璃离心管中,加入 0.1 g/L 2,4 - 二氯苯酚溶液 25 mL,使用 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH = 7.5 左右,密封避光,于培养箱中 150 r/min、20 ℃振荡;定时取样,取样时间定为 5,10,15,30,45 min 和 1,4,8,24 h. 在 4 000 r/min 下离心 10 min 后测定上清液浓度. 进行等温吸附实验时,称取 0.1 g 各沉积物样品与一系列玻璃离心管中,分别移入一定浓度的 2,4 - 二氯苯酚溶液 25 mL,置于培养箱上 5 ± 0.5 ℃恒温震荡 24 h. 平衡后静止 30 min,放入离心机于在 4 000 r/min 下离心 10 min 后测定上清液浓度.

解吸实验在吸附实验之后,采用一次性取出 - 重注技术. 吸附样品高速离心分离固液相,液相过滤后进行 HPLC 分析,离心管中固相重新注入电解质溶液 25 mL,摇匀后于培养箱上震荡,实验条件与吸附相同;结束后,经离心分离,取上清液分析 2,4 - 二氯苯酚的浓度. 实验均设置 2 组平行, 1 组空白对照.

2 结果与讨论

2.1 2,4 - 二氯酚在沉积物上吸附平衡时间

吸附动力学试验中,2,4 - 二氯苯酚的初始浓度为 5 mg/L,在吸附的 24 h 内, 2,4 - 二氯苯酚在沉积物上的吸附可以达到平衡见图 1,图中 C_0 为 2,4 - 二氯苯酚初始浓度; C_t 为在 t 时间后 2,4 - 二氯苯酚在溶液中浓度. 由图 1 可以看出, 2,4 - 二氯苯酚在 3 种沉积物中的吸附经历了 2 个较为明显的阶段:快速吸附阶段和慢速吸附阶段. 在吸附进行的前 0.75 h 内,2,4 - 二氯苯酚在 3 种沉积物上的吸附速率上升很快, 以 48 h 内在 3 种沉积物的吸附量作为总吸附容量,在最初 0.75 h 时吸附量达总吸附量的 3.5% ,3.83% 和 4.01% ,随着吸附时间的延长,吸附速率上升缓慢,24 h 后分别为4.9% ,5.9% 和6.1% ,48 h 后吸附率变化不大分别为 4.91% ,5.94% 和 6.12%. 液相浓度基本不变,说明吸附已经饱和. 因此确定2,4 - 二氯苯酚

的吸附平衡时间为 24 h.

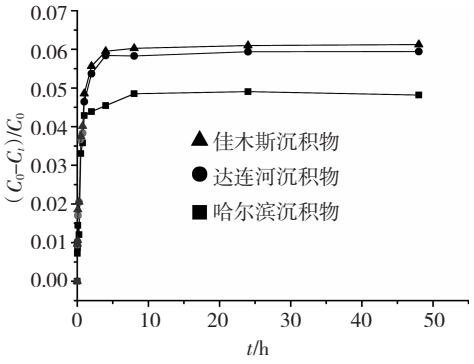

图 1　2,4 – 二氯苯酚在哈尔滨江段沉积物上吸附动力学曲线

2.2　吸附 – 解吸等温线

沉积物对有机物的吸附和解吸是一个动态平衡过程,一定温度下,当吸附达到平衡时,沉积物中的吸附量 Q_e 与溶液中溶质平衡浓度 C_e 之间的关系可用吸附等温线来表示.

为了进一步研究 2,4 – 二氯苯酚的吸附机制,分别采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附过程进行拟合,相关参数结果见表 2.

表 2　2,4 – 二氯苯酚在沉积物中吸附等温线拟合参数

沉积物	试验	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	过程	K_F	n	R^2	Q_m	b	R^2
哈尔滨	吸附	53.253	0.914	0.914	–10 000	–0.004 1	0.911
	解吸	26.468	0.851	0.926	3 333	0.006 0	0.921
达连河	吸附	62.705	0.882	0.932	3 333	0.170 0	0.928
	解吸	54.168	0.779	0.960	1 250	0.035 7	0.950
佳木斯	吸附	136.72	0.658	0.981	1 667	0.061 9	0.967
	解吸	116.13	0.424	0.928	526	0.147 3	0.909

Langmuir 吸附等温方程 $Q_e=\dfrac{bQ_mC_e}{1+bC_e}$,

Freundlich 吸附等温方程 $Q_e=K_FC_e^n$.

式中:Q_e(mmol/L) 和 C_e(mmol/g)分别是吸附平衡条件下,沉积物吸附量和液相平衡浓度;Q_m 为饱和吸附量;K_F 吸附作用强度;n 和 b 为吸附指数和分配系数,其中 n 是用来指示等温线吸附特征的常数,$n=1$ 即为线性吸附等温线;$n<1$ 为非线性吸附等温线,并且 n 值越小说明吸附过程越偏离线性吸附.

由表 2 可以看出,Langmuir 方程拟合度较 Freundlich 方程低,3 类沉积物相关系数(R^2)分别为 0.911(哈尔滨沉积物),0.928(达连河沉积物)和 0.967(佳木斯沉积物). 并且用 Langmuir 方程计算出来的哈尔滨江段沉积物最大吸附量 Q 为负值,这显然不符合 2,4 – 二氯苯酚吸附过程中的实际情况. 用 Freundlich 方程模拟,所得拟合度较高,3 类沉积物相关系数(R^2)分别为 0.914(哈尔滨沉积物),0.932(达连河沉积物)和 0.981(佳木斯沉积物);参数 n 值变化范围是 0.424 ~ 0.914, $n<1$,说明 2,4 – 二氯苯酚的吸附过程为非线性吸附. 在实验浓度范围内,根据 Freundlich 吸附等温方程,2,4 – 二氯苯酚在 3 种沉积物上吸附作用强度(K_F)顺序大小依次为佳木斯沉积物 > 达连河沉积物 > 哈尔滨沉积物.

2.3　2,4 – 二氯苯酚在沉积物上解吸迟滞现象

解吸是影响污染物在水环境中迁移的关键因素,特别是吸附/解吸达到平衡状态的区域,如污染源附近水体中的沉积物. 解吸的迟滞现象在污染物迁移和生物有效性方面具有重要的意义,不仅有助于了解污染物吸附/解吸的机理,也有助于建立更符合事实的污染物迁移转化模型[9]. 沉积物对 2,4 – 二氯苯酚的吸附/解吸等温线如图 2 所示,图中 C_e 为液相平衡浓度,Q_e 为固相吸附量.

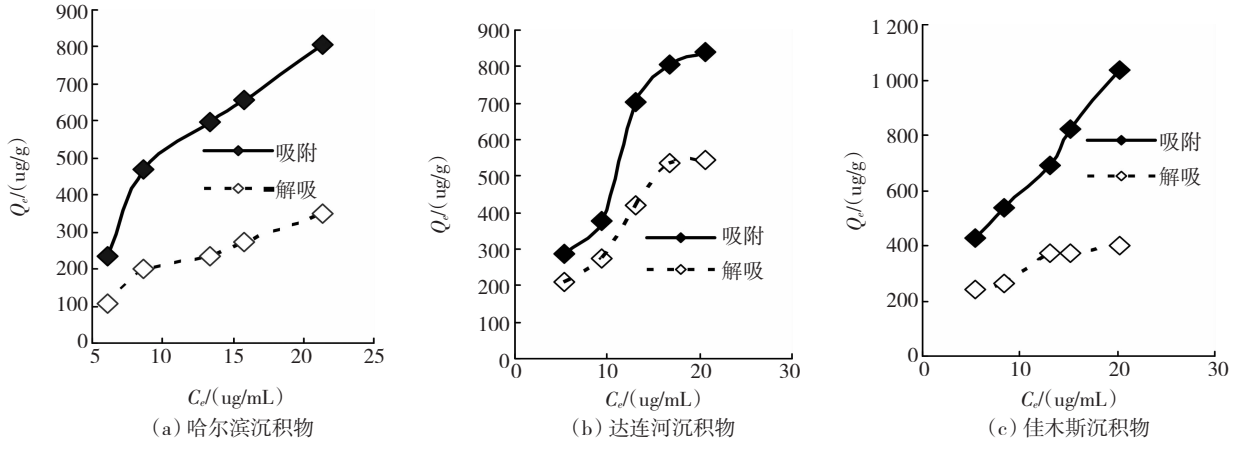

图 2　2,4 – 二氯苯酚在沉积物上吸附 – 解吸曲线

从图2可以看出2,4-二氯苯酚在3类沉积物上解吸等温线与吸附等温线均不重合,说明解吸存在滞后性.因此,可以预见一定数量的2,4-二氯苯酚会在相当长的一段时间内吸附于沉积物上当出现含有氯苯酚废水排放到松花江水体中,对松花江水生态环境造成潜在的危险.为进一步探讨2,4-二氯苯酚在松花江沉积物中的解吸迟滞现象,对2,4-二氯苯酚的滞后系数进行了研究,滞后系数 *HI*(Hysteresis Index)[10-11]为

$$HI = \frac{n_{des}}{n_{ads}}.$$

式中:n_{ads} 和 n_{des} 分别为是吸附和解吸等温线的Freundlich方程拟合参数 n. $HI=1$ 意味着吸附过程和解吸过程速率相等,不存在吸附滞后现象;$HI<1$ 意味着解吸过程落后于吸附过程,吸附滞后性存在,见表3.

表3 2,4-二氯苯酚在沉积物中解吸迟滞系数

沉积物位置	哈尔滨	达连河	佳木斯
HI	0.931	0.884	0.645

表3可以看出,2,4-二氯苯酚在3种沉积物上的 $HI<1$,吸附解吸过程存在着明显的滞后性.2,4-二氯苯酚在3种沉积物上 *HI* 值顺序依次为哈尔滨>达连河>佳木斯. *HI* 值越低说明2,4-二氯苯酚被沉积物吸附后解吸就越困难,对水环境造成二次污染可能就越大. 为了进一步研究沉积物对2,4-二氯苯酚吸附-解吸机制的影响.将 *HI* 与3种沉积物理化性质进行了相关性分析,结果见表4.

表4 3种沉积物理化性质与 *HI* 值的相关分析结果

理化性质	相关方程	R^2
CEC/(cmol·g^{-1})	$Y=-42.939X+48.51$	0.956
Total C/%	$Y=-19.895X+24.598$	0.444
比表面积/(m^2·g^{-1})	$Y=-27.441X+48.65$	0.888
Zeta 电位 at pH 7/mV	$Y=24.107X-35.399$	0.783

HI 与沉积物的离子交换强度、比表面积和沉积物表面电荷数具有较强的线性相关,相关系数(R^2)分别为0.956,0.888和0.783. *HI* 和沉积物总有机碳含量线性相关性为 $R^2=0.444$,说明总有机碳含量不能如其他理化性质(CEC、比表面积等)一样直观的表示其与 *HI* 之间的关系.文献[12-13]认为引起解吸迟滞现象的原因可能与两方面有关:(1)沉积物上存在着吸附有机质的高能和低能吸附点位,有机物与高能和低能吸附点位相结合能力不同,通常认为有机物与高能吸附点位结合不容易解吸从而发生不可逆吸附;(2)文献[14-15]认为,沉积物或土壤中有机质按性质可分为两大类.一类是高度无定形肿胀的组分,另一类是结构紧实有序的组分.这两类组分对有机物的吸附性能和结合能力不同.从而在解吸过程中造成不可逆吸附,表现为解吸比吸附滞后的现象.基于上述讨论可见,2,4-二氯苯酚在沉积物表面的解吸特性与沉积物理化性质正相关.本研究所发现的2,4-二氯苯酚解吸滞后特性及相关参数将为受多元酚污染水体的环境风险评价或修复工作提供决策依据.

3 结 论

1)2,4-二氯苯酚在松花江沉积物上的吸附过程分为2个较为明显的阶段:快速吸附阶段和慢速吸附阶段,并且在24 h内能够达到吸附平衡,确定2,4-二氯苯酚的3种沉积物上吸附平衡时间为24 h.

2)2,4-二氯苯酚的吸附-解吸过程符合Freundlich方程,拟合度(R^2)均值分别为0.92,0.946和0.954. Freundlich方程拟合结果,可判断2,4-二氯苯酚在各沉积物样品上的吸附作用强度大小顺序:佳木斯沉积物>达连河沉积物>哈尔滨沉积物.

3)2,4-二氯苯酚在沉积物上的吸附-解吸过程存在明显的滞后现象. *HI* 与沉积物的理化性质(离子交换强度、比表面积沉积物表面电荷数和总有机碳含量)成正相关,2,4-二氯苯酚在3种沉积物上的 *HI* 值大小依次为:哈尔滨沉积物>达连河沉积物>佳木斯沉积物.

参考文献:

[1] 刘永懋,张为中. 松花江有毒有机物污染防治理论技术与方法[M]. 吉林:吉林科学技术出版社,2005.

[2] DAVI M L, GNUDI F. Phenolic compounds in surface water [J]. Water Research, 1999, 33(14): 3213-3219.

[3] LEEDJARV A, IVASK A, VIRTA M, *et al*. Analysis of bioavailable phenols from natural samples by recombinant luminescent bacterial sensors [J]. Chemosphere, 2006, 64(11): 1910-1919.

[4] MEYER E. Chemistry of Hazardous Materials[M]. New Jersey: Regents Prentice-Hall, 1989.

[5] REALINI P A. Determination of priority pollutant phenols in water by HPLC [J]. Chromatographic Science Series, 1981, 19: 124-129.

[6] SIMOES N G,CARDOSO V V, FERREIRA E,*et al*. Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water[J]. Chemosphere, 2007,68 (3):501 - 510.

[7] 钱易, 张杰, 李圭白. 东北地区有关水土资源配置、生态与环境保护和可持续的若干战略问题研究—水污染防治卷[M]. 北京:科学出版社,2006.

[8] 何江, 关伟, 李杜海, 等. 几种酚类化合物在黄河水体沉积物上吸附行为的实验研究[J]. 农业环境科学学报 2005,24(3):480 - 485.

[9] SANDER M, PIGNATELLO J J. On the reversibility of sorption to black carbon: distinguishing true hysteresis from artificial hysteresis caused by dilution of a competing adsorbate [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (3): 843 - 849.

[10] PUSINO A, PINNA M V, GESSA C. Azimsulfuron sorption—desorption on soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2004,52:3462 - 3466.

[11] BRAIDA W J, PIGNATELLO J J, LU Y,*et al*. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. Environmental Science & Technology,2003,37:409 - 417.

[12] PU Xunchi, CUTRIGHT T J. Sorption—desorption behavior of PCP on soil organic matter and clay minerals [J]. Chemosphere,2006,64:972 - 983.

[13] WANG Xiaopeng, SHAN Xiaoquan, LUO Lei, *et al*. Sorption of 2,4,6 - trichlorophenol in model humic acid-clay systems [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2005,53 (9):3548 - 3555.

[14] LE BOEUF E J, WEBER W J,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 polymerbased model [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31 (6):1687 - 1702.

[15] DOHL S D, RICE J A. Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter [J]. Organic Geochemistry, 1999,30 (8b):929 - 936.

(**编辑**　赵丽莹)

(上接第 928 页)

[3] MELLOR G L,BLUMBERG A F. Modeling vertical and horizontal diffusivities with the sigma coordinate system [J]. Mon Wea Rev,1985, 20(5): 851 - 875.

[4] MELLOR G L, YAMADA T. Development of turbulence closure model for geophysical fluid problems [J]. Rev Geophysical Space Phys,1982, 20(6): 851 - 875.

[5] ARAKAWA A, LAMBV R. Computational design of the basic dynamical processes of the UCLA general circulation model [M]//CHANG J. Methods in Computational Physics. New York:Academic Press, 1977: 173 - 265.

[6] 梁瑞峰, 李嘉, 李克峰, 等. 立面二维水库水温模型的并行研究 [J]. 四川大学学报, 2009, 41(1):30 - 33.

[7] 张士杰, 彭文启. 二维水库水温结构及影响因素研究[J]. 水利学报,2009, 40(10):1254 - 1259.

[8] OUGOLNITSKY G A, USOV A B. Water quality control in watercourses[J]. Water Resources, 2003, 30(2): 226 - 232.

[9] 申满斌, 陈永灿, 刘昭伟, 等. 岸边排放污染物浓度场三维浑水水质模型研究[J]. 水力发电学报, 2005, 4(3): 93 - 98.

[10] 郭磊, 高学平, 张晨, 等. 北大港水库水质模拟及分析[J]. 长江流域资源与环境, 2007, 16(1):11 - 16.

[11] WOOL T A, DAVIE S R, HUGO N R. Development of three-dimensional hydrodynamic and water quality models to support TMDL decision process for the Neuse River Estuary, North Carolina [J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 2003, 129(4): 295 - 306.

[12] JIN K R, HAMRICK J H,TISDALE T. Application of a three-dimensional hydrodynamic model for lake okeechobee [J]. Journal of Hydranlic Engineering ASCE,2001, 126:13 - 14.

[13] 陈景秋, 赵万星, 季振刚. 重庆两江汇流水动力模型[J]. 水动力学研究与进展, 2005, 12:829 - 835.

[14] JOHNSON B H, KIM K W, HEATH R E, *et al*. Validation of three-dimensional hydrodynamic model of chesapeake bay[J]. J Hyd Engrg, 2003, 119: 2 - 20.

[15] 李锦绣, 杜斌, 孙以三. 水动力条件对富营养化影响规律探讨[J]. 水利水电技术,2005(5): 23 - 28

(**编辑**　赵丽莹)