

研究论文

腐殖酸负载载体对菲的吸附能效

章真怡, 李广贺

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 土壤腐殖酸的吸附作用对多环芳烃等疏水性有机污染物的迁移产生影响。针对腐殖酸负载载体的吸附能效开展研究, 利用不同粒径的玻璃珠 (37~63、105~125、177~250 和 350~500 μm) 作为载体, 从土壤中提取腐殖酸并负载其上对菲的吸附对比试验, 结果表明, 菲在固液两相的分布规律符合 Freundlich 吸附等温式, 粒径较小的材料 (比表面积较大) 负载效率高且整体吸附能力强。采用吸附能力系数与负载效率的比值评价吸附能效, 表现为粒径较小的材料 (比表面积较大) 吸附能效反而偏低。本文为提高腐殖酸吸附能效的应用研究提供了理论基础。

关键词: 腐殖酸; 菲; 吸附

中图分类号: X 131.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 04-0875-04

Evaluation on humic-acid coated carriers for phenanthrene adsorption

ZHANG Zhenyi, LI Guanghe

(Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Humic acid in soil plays an important role in transfer of hydrophobic organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Humic acid can be coated onto some carriers, and its adsorption performance is of great concern. In this study, glass beads in four different size ranges (37—63 μm , 105—125 μm , 177—250 μm , 350—500 μm) were used as the carrier and coated with humic acid extracted from natural soil. The lab-scale experiment for phenanthrene adsorption was carried out. The distribution of phenanthrene in solid and water phases was in accordance with Freundlich isotherms, which implies that larger total surface area (TSA) leads to higher coating efficient and adsorption capacity. However, when the ratio of Freundlich capacity parameter to coating efficiency was used to evaluate the adsorption performance of humic acid in consideration of TSA, smaller particles (with larger TSA) resulted in a smaller ratio value. This study provides a reference for further studies on improvement of adsorption of humic acids.

Key words: humic acid; phenanthrene; adsorption

引 言

吸附是影响地下水系统疏水性有机污染物迁移转化的重要因素。菲作为典型的多环芳烃物质, 常

常用作模型分子来研究吸附特性^[1-3]。目前, 菲的吸附分离主要采用表面活性剂以及纳米吸附材料^[4-9], 其存在的争议主要集中在环境安全性方面。作为天然吸附材料, 土壤有机组分的吸附特性得到

2009-11-04 收到初稿, 2010-01-15 收到修改稿。

联系人: 李广贺。第一作者: 章真怡 (1984—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40730738)。

Received date: 2009-11-04.

Corresponding author: Prof. LI Guanghe, ligh @ tsinghua. edu. cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (40730738).

了广泛关注^[10-13], 其中土壤有机组分中的腐殖酸成分发挥着重要作用, 在重金属吸附方面^[14-15]多有研究报道, 但对有机污染物的应用重视程度不够。

腐殖酸负载材料通常具有较高的吸附能力, 但单位质量载体上单位质量腐殖酸的吸附能力即吸附能效却通常未能得到重视, 吸附能效从机理上揭示吸附现象, 在载体材料的应用中可作为评价性指标。选用合适载体进行腐殖酸负载并应用于菲的吸附研究, 对探索固液两相系统(如地下水环境)多环芳烃的环境行为、应用型载体的特性对吸附关系及吸附能效的影响有着重要的实际意义。

本文通过负载腐殖酸到不同粒径的载体材料, 考察其对菲的吸附特性, 以及量化载体特性对吸附关系及吸附能效评价指标的研究, 以期提高对腐殖酸负载载体吸附理论的认识, 为进一步提高腐殖酸吸附能效提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 腐殖酸的提取与负载

土壤样品取自日本仙台勾当台公园(北纬 38°, 东经 140°), 该地区未曾有污染历史纪录。土壤样品的主要物理化学特性如表 1 所示。

表 1 土壤样品的物理化学特性

Table 1 Physical properties of soil sample

Depth /cm	Density /g · cm ⁻³	Clay /%	Silt /%	Sand /%	pH	TOC /%
20	1.68	25	44	31	6.8	1.2

腐殖酸的提取方法参考文献 [16], 将土壤样品与 0.1 mol · L⁻¹ Na₄P₂O₇ 和 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液混合并置于氮气环境中过夜。接着, 将混合液离心处理(2000 r · min⁻¹, 15 min)并收集上清液。重复多次直至淡灰色萃取物出现。将所有的上清液通过 0.45 μm 的微滤筛并用 6 mol · L⁻¹ HCl 酸化处理。沉降的腐殖酸用超纯水清洗, 冷冻干燥后, 碾碎使之能通过 100 μm 筛。将腐殖酸溶解于 NaOH 溶液并调整 pH 值为 7 配成腐殖酸溶液备用。

选择 4 种不同粒径范围的玻璃珠(37~63、105~125、177~250、350~500 μm)作为载体材料。玻璃珠的环境安全性高, 其主要成分二氧化硅与环境结合度高, 微观分子表面结构为腐殖酸提供了很好的结合位, 粒径区分度明显, 有利于开展对

比研究。

用酒精清洗玻璃珠并让其自然挥发过夜。随后, 将玻璃珠分别与腐殖酸溶液混合并置摇床中(100 r · min⁻¹, 7 d)。过滤混合液收集负载腐殖酸的玻璃珠。

1.2 吸附试验

将非溶解于丙酮溶液中制成 1 g · L⁻¹ 的溶液, 分别按照一定浓度梯度涂抹至载体上, 过夜处理待丙酮挥发后与超纯水按照 1:10 的比例混合置于 200 ml 试样瓶中, 密封处理。

为防止微生物的影响, 将试样瓶置于紫外光环境下的摇床中(100 r · min⁻¹, 25℃, 4 d)。预试验结果表明 4 d 时间菲的固液两相平衡可以达成。

1.3 样品分析

液相中的菲以二硫化碳作溶剂使用多次微管萃取法^[17]萃取。将样品与二硫化碳混合于微管中, 高速离心(1000 r · min⁻¹)后用移液枪移除上清液, 再添加样品重复操作至理论检测浓度扩增为 30~50 倍为宜, 以防止检测浓度过低导致仪器分析受干扰。该法也能节约二硫化碳的使用量。样品采用 GC-FID 检测, 使用标准样品制作外部标准曲线, 浓度测定采用三次平均法。

2 结果与讨论

本文中使用 Freundlich 吸附等温式拟合试验数据, 其表达形式为

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (1)$$

式中 Q_e (μg · g⁻¹) 和 C_e (mg · L⁻¹) 分别代表菲的固相浓度和液相浓度, K_f 和 n 分别代表 Freundlich 吸附能力系数和非线性系数。

图 1 表示的是菲在固液两相分布的结果, 其中虚线部分为拟合曲线。计算所得参数如表 2 所示。结果表明, 实验数据能较好地符合 Freundlich 吸附等温式, 具有较高的相关系数。非线性系数 n 的范围在 0.8551~0.9119 之间, 与其他研究中腐殖酸的吸附非线性系数值相近, n 值趋于线性($n=1$)代表腐殖酸内部均一度较高。

引入负载效率 ω (%) 来评价腐殖酸载体负载过程

$$\omega = \frac{\Delta m}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中 Δm 和 m 分别表示负载增量(即腐殖酸)和载体原质量, g。

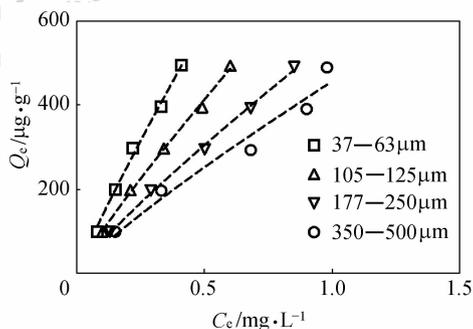


图 1 Freundlich 吸附等温线

Fig. 1 A curve fit with Freundlich isotherms

表 2 Freundlich 参数表

Table 2 Parameters for Freundlich isotherms

Carrier	K_f	n	r^2
37-63 μm	1117	0.9119	0.9945
105-125 μm	762	0.8806	0.9977
177-250 μm	557	0.8691	0.9973
350-500 μm	457	0.8551	0.9571

比表面积为单位质量载体的表面积，这里假设所有玻璃珠为球状，根据球体表面积和体积公式，其比表面积 $\text{TSA}(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$ 可以表示为

$$\text{TSA} = \frac{3}{\rho} \frac{\sum p_i R_i^2}{\sum p_i R_i^3} \quad (3)$$

式中 ρ 为载体原密度， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ； $R_i(\text{m})$ 和 p_i 分别代表粒径大小及其概率分布。经过计算，4 种玻璃珠的比表面积计算值分别为 27.2、10.8、5.6、2.9 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

图 2 为负载效率与比表面积的关系。图中显示二者有较好的线性相关，表明负载过程高度依赖比表面积。粒径较小的载体负载效率较高，同样质量载体的条件下，腐殖酸负载量在较小粒径载体上的量较多。

为进一步评价腐殖酸负载载体的效果，提出吸附能力系数与负载效率的比值作为腐殖酸吸附能效评价的指标，结果如图 3 所示。

该评价指标下，负载载体腐殖酸的吸附能效范围在 73.5~326 之间。其中值得关注的是，粒径较小的材料比表面积较大，吸附能效偏低，虽然其整体吸附表现突出，但单位质量腐殖酸的吸附能效并没有得到最大程度的发挥。这其中可能受空间拥挤等因素影响，导致菲的吸附过程受限，这种现象容易发生在小粒径的载体上，因为小粒径载体相邻的载体数较大粒径载体多，较易形成空间拥挤现象。

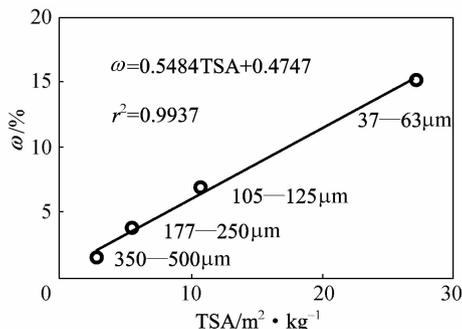


图 2 负载效率与比表面积的关系

Fig. 2 Correlation of coating efficient and total surface area

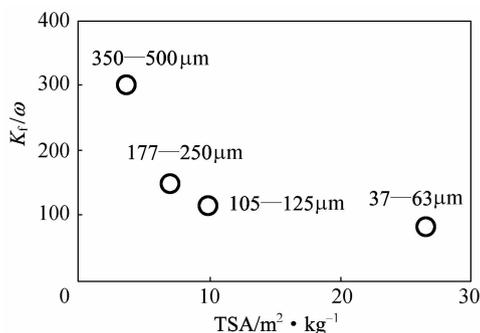


图 3 负载载体腐殖酸的吸附能效评价

Fig. 3 Evaluation of performance of humic acid and comparison with total surface area

针对腐殖酸吸附能效的评价具有重要的意义，其为进一步开展提高吸附能效的应用研究提供了理论基础。

3 结 论

- (1) 成功将腐殖酸负载到不同粒径范围的玻璃珠载体上，并进行了菲的吸附试验研究；
- (2) 菲的固液两相分布符合 Freundlich 吸附等温式，粒径较小的材料比表面积较大，负载效率高，整体吸附能力强，但吸附能效偏低；
- (3) 开展腐殖酸吸附能效的研究具有重要的应用实际意义。

References

[1] Yang Y, Hunter W, Tao S, Gan J. Microbial availability of different forms of phenanthrene in soils. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**: 1852-1857

[2] Oleszczuk P. Sorption of phenanthrene by sewage sludge during composting in relation to potentially bioavailable contaminant content. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**: 1330-1337

- [3] Sun K, Ran Y, Yang Y, Xing B S. Sorption of phenanthrene by nonhydrolyzable organic matter from different size sediments. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**: 1961-1966
- [4] Ahn C K, Woo S H, Park J M. Enhanced sorption of phenanthrene on activated carbon in surfactant solution. *Carbon*, 2008, **46**: 1401-1410
- [5] Zhou W J, Zhu L Z. Influence of surfactant sorption on the removal of phenanthrene from contaminated soils. *Environmental Pollution*, 2008, **152**: 99-105
- [6] Jones-Hughes T, Turner A. Sorption of ionic surfactants to estuarine sediment and their influence on the sequestration of phenanthrene. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 1688-1697
- [7] Yang K, Xing B S. Sorption of phenanthrene by humic acid-coated nanosized TiO₂ and ZnO. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**: 1845-1851
- [8] Iorio M, Pan B, Capasso R, Xing B S. Sorption of phenanthrene by dissolved organic matter and its complex with aluminum oxide nanoparticles. *Environmental Pollution*, 2008, **156**: 1021-1029
- [9] Fang J, Shan X Q, Wen B, Lin J M, Lu X C, Liu X D, Owens G. Sorption and desorption of phenanthrene onto iron, copper, and silicon dioxide nanoparticles. *Langmuir*, 2008, **24**: 10929-10935
- [10] Ahangar A G, Smernik R J, Kookana R S, Chittleborough D J. The effect of lipids on the sorption of diuron and phenanthrene in soils. *Chemosphere*, 2009, **74**: 1062-1068
- [11] Wen B, Zhang J J, Zhang S Z, Shan X Q, Khan S U, Xing B S. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**: 3165-3171
- [12] Pan B, Xing B S, Tao S, Liu W X, Lin X M, Xiao Y, Dai H C, Zhang X M, Zhang Y X, Yuan H. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption. *Chemosphere*, 2007, **68**: 1262-1269
- [13] Chen Jie (陈捷), Feng Wei (冯威), Liu Yan (刘延), Wang Li (王丽), Tian Bin (田斌). Preparation and characteristics of organomontmorillonite and adsorption of oily wastewater from port. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, **59**: 228-231
- [14] Kautenburger R, Beck H P. Waste disposal in clay formations; influence of humic acid on the migration of heavy-metal pollutants. *Chemosphere*, 2008, **1**: 295-297
- [15] Hankins N P, Lu N, Hilal N. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology*, 2006, **51**: 48-56
- [16] Kang S H, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 134-140
- [17] Zhang Z Y, Inoue C, Li G H. Experimental loss and optimum conditions for phenanthrene extraction. *Tsinghua Science and Technology*, 2010, in press