

黄浦江底泥对多环芳烃吸附机理的研究*

王郁 李咏梅** 林逢凯 胥峥

(华东理工大学环境工程系, 上海, 200237)

摘 要

本文主要介绍黄浦江底泥对以蒽为代表性物质的多环芳烃的吸附研究,着重探讨其吸附机理,在实验条件下,黄浦江底泥对蒽的吸附属多分子层吸附,可用 de Boer-Zwicker 公式所表示的极化模型较好地描述,这表明原描述非极性气相分子在极性吸附剂上吸附的多分子层极化模型可应用于稀溶液中溶剂化蒽分子在极性吸附剂上的吸附过程.本研究认为吸附等温线上出现阶梯状形式是由于蒽-甲醇分子的溶剂化作用及底泥颗粒的表面不均匀性所致;未参与溶剂化作用的甲醇分子与溶剂化蒽分子间存在竞争吸附,这一结果预示了其它有机物对多环芳烃在底泥上的竞争吸附作用.

关键词: 底泥, 蒽, 吸附机理, 溶剂化作用, de Boer-Zwicker 公式.

多环芳烃 (PAHs) 大多数为非极性化合物,在水中溶解度很小,一般在 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ — $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内^[1],但在有机溶剂中具有较大的溶解度,因此,PAHs 在有机相与水相之间的分配系数很大,可用辛醇-水分配系数 K_{ow} 来表示,一般在 10^3 — 10^5 范围之内^[2]. PAHs 具有生物难降解性^[3],进入自然界之后,难以通过生物降解消除而形成长期积累,进而在自然界中重新分布,水体、土壤、水下底质等是其主要归宿. PAHs 作为一类有机化合物,具有致癌、致畸、致变的特性^[4].上海自来水公司和上海监测中心在上海焦化厂废水的排放水域——六垒塘黄浦江江段检测出了包括 BaP 在内的不少 PAHs,受黄浦江潮汐的影响,这股废水上溯到临江取水口处,严重污染了上海人民的饮用水源.

河流底泥是众多污染物在环境中迁移转化的载体、归宿和蓄积库.在众多的污染物研究中发现,底泥中的自然胶体部分发挥着最为重要的作用,它们是指粘土矿物、有机质、活性金属氧化物和二氧化硅^[5].其中有机质是底泥对重金属、有机化合物等污染物质进行吸附、分配、络合等作用的活性物质.从沉积物泥沙颗粒或土壤有机质的分类来看,大都可归纳为腐殖质(胡敏酸、富里酸和胡敏素)和其它有机化合物等.大多数泥沙颗粒中腐殖质约占有机质总量的 70—80%.在腐殖质中有一系列功能团,如羟基(OH)、羧基(COOH)、酚羟基、烯醇羟基等,它们对含各种基团的化合物具有极强的吸附能力,尤其对有机化合物在环境中的行为会产生重要影响^[5].

本文主要介绍黄浦江底泥对以蒽为代表性物质的多环芳烃吸附的研究工作,着重探讨吸附机理,并寻找合适的数学模型模拟之.

* 国家自然科学基金资助项目.

** 李咏梅现在同济大学攻读博士,本科生郭春潮、许辉、谢兆悦参加了本研究工作.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

蒽 (OAS, BDH Chemicals Ltd Poole England); 甲醇 (HPLC 色谱标准, 上海吴泾化工厂)。

90C2-V 型独轴旋转式摇床 (无锡县察桥轻工业机械厂); 离心机 (800 型低速离心沉淀机, 深圳国华仪器厂); 磁力搅拌器 (81.2 型, 上海县槽行无线电元件厂); 5000-SY 系列液相色谱仪 (美国 Varian 公司); UV-100 紫外分光检测器 (北京分析仪器厂)。

1.2 底泥样品的采集

底泥取自黄浦江六垒塘江段, 去除其中石块、植物枝叶、水生生物 (如螺蛳) 等杂物后, 自然风干, 用研钵研磨, 过 20 目筛后保存, 以备实验之用。

1.3 蒽水溶液的配制

蒽 25℃ 时在水中的溶解度为 $0.075\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[6]。因此, 直接配制水溶液所得的浓度太小, 而焦化厂排放到黄浦江的废水中, 有多种有机物, 如苯、甲苯等, 使得多环芳烃在水中的浓度增大。调研数据表明, 蒽在水中的实际浓度比其溶解度大 2 到 3 倍^[7], 故配水浓度应该大一些。本研究选择用甲醇先将蒽溶解 (蒽在甲醇中溶解度为 $14.26\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (19.5℃)^[6]), 再将同一甲醇溶液加入水中, 搅拌 12h, 所配出的蒽浓度可高达 $480\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 且溶液稳定, 达到本实验的要求。

1.4 静态吸附实验

吸附速率实验: 称取一系列相同重量的底泥 (本实验取 1g 底泥) 加至 250ml 碘量瓶中, 分别移入 200ml 蒽-甲醇配水溶液, 置于摇瓶机上以 $120\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速, 20℃ 恒温振荡, 定时取样后在离心机上以 $3500\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 10min, 分析上清液蒽浓度, 直至浓度不再发生明显变化, 即可做出浓度时间曲线并确定出平衡时间。

吸附平衡实验: 称取一定量的底泥 (分别对 0.1g, 0.5g, 1g, 3g, 5g 作试验) 于一系列 250ml 碘量瓶中, 分别移入不同浓度的配水溶液, 置于摇瓶机上以 $120\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡, 至平衡时间后同时取下, 离心后测定浓度, 作吸附等温线。

1.5 蒽的分析

水溶液中蒽的分析以甲醇-二次重蒸水为流动相和淋洗剂, 直接进样 HPLC 分析之。定量管进样体积为 $10\mu\text{l}$, 采用 C_{18} 逆相分离柱和 UV 检测器。

底泥中蒽的分析用索氏抽提法, 以甲醇为溶剂, 抽取 24h, HPLC 分析甲醇提取液。

2 结果与讨论

2.1 底泥中蒽含量本底值

采取距废水排放口 2m, 10m 和 50m 的黄浦江六垒塘江段的底泥, 经 HPLC 分析后发现在 10m 和 50m 处的底泥中有 PAHs 存在。

2.2 吸附速率的测定

图 1 为无 PAHs 本底的黄浦江底泥对蒽的吸附速率曲线。由图 1 可见，在实验条件下，经过 24h 足以使吸附过程达到平衡，因此，在吸附平衡试验中可采用 24h 作为平衡时间。从图 1 还可看出，在实验的最初 10min 内，浓度就下降很多，可达到平衡吸附容量的 50% 以上，这说明吸附很快，然后一段时间（大约 3h）内吸附出现波动，随后曲线逐渐趋于稳定下降最终达到平衡。对此现象可认为是由于底泥具有快速吸附的外表面和缓慢交换的内表面，在吸附刚开始时，蒽很快吸附在底泥的外表面，致使蒽的浓度下降较快，但由于吸附得不很牢固，蒽可能解吸出来，从而导致在吸附开始的一个不很长的时间内出现波动的现象，随着时间的推移，吸附质从吸附剂的外表面向内表面扩散并进行吸附而逐渐形成稳定的过程。

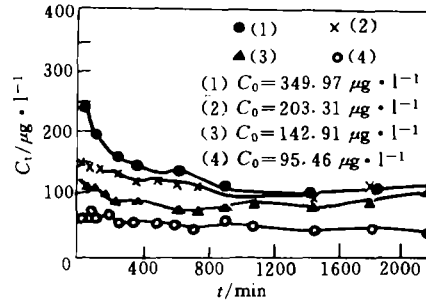


图 1 黄浦江底泥对蒽的吸附速率曲线
Fig. 1 Adsorption rate curves for anthracene on sediment Huangpu river

2.3 静态吸附平衡

不同泥量对蒽的吸附等温线分别如图 2 所示。从图 2 吸附等温线中可以看到，曲线总的趋势是开始时呈凸形平缓上升，即随着液相浓度的增加，吸附容量缓慢增长，在经过了某一浓度后，曲线急速呈凹形上升，且在上升过程中有“阶梯”出现，“阶梯”的位置及数目不定。

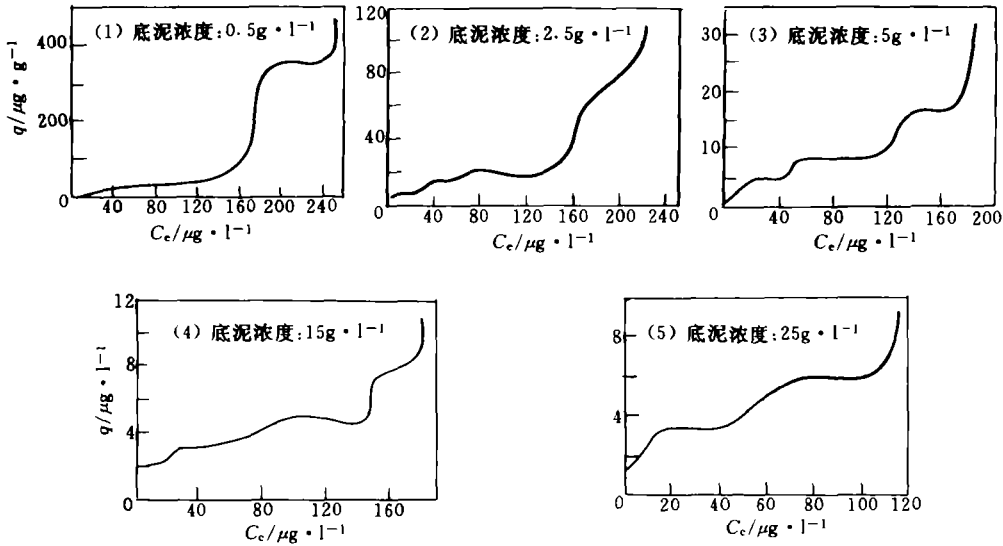


图 2 黄浦江底泥对蒽的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm curves for anthracene on sediment in Huangpu river

根据曲线的走势,可初步判定为多分子层吸附.为了进一步探究吸附机理,分别用常用于模拟溶液吸附的 Fleundlich, Langmuir 及 BET 等温式对实验数据进行了拟合,其中 Langmuir 和 BET 等温式效果均不佳, Fleundlich 等温式也不太理想,而用 de Boer-Zwikker 公式^[8]进行拟合时,发现线性较好,这就进一步说明了在实验条件下,底泥对蒽的吸附为多分子层吸附.各公式拟合的参数数据列于表 1 中.

表 1 各等温线参数的数学拟合数据

Table 1 Parameters of each adsorption isotherm equation for anthracene on sediment in Huangpu river

底泥浓度 $g \cdot l^{-1}$	Fleundlich 公式			Langmuir 公式			BET 公式			de Boer-Zwikker 公式			
	k_1	n	r	q^0	b	r	q^0	B	r	q_m	k_1	$-k_2$	$-r$
0.5	0.1232	0.7179	0.8890	101.46	0.0081	0.7845	26.59	19900	0.6765	40	0.7410	0.7290	0.9315
2.5	0.7511	1.2408	0.8798	30.18	0.0342	0.7758	6.895	-8.076	0.7807	20	0.4596	1.0446	0.9617
5	0.2836	1.2315	0.9163	20.79	0.0108	0.9051	2.827	-9.281	0.9455	8	0.3764	1.1084	0.9493
15	0.7015	2.2502	0.9081	5.139	0.0928	0.8039	0.784	-5.689	0.8711	5	0.0902	2.779	0.9639
25	1.0750	2.5681	0.9610	4.653	0.2790	0.8860	0.367	-5.355	0.7463	3.5	0.0884	5.962	0.9832

注:表中 q_m 为从吸附曲线中直接求得的近似值,因此 k_1 也为近似值

Langmuir 公式: $1/q = 1/q^0 + 1/(bq^0C_e)$

Fleundlich 公式: $\lg q = \lg k_1 + 1/n \lg C_e$

BET 公式: $C_e/(C_e - C_s)q = (1/Bq^0) + (B-1)C_e/(Bq^0C_s)$

de Boer-Zwikker 公式: $\lg \lg(C_e/C_s) = (q/q_m) \lg k_1 + \lg(-k_2)$

q 为吸附容量 ($\mu g \cdot g^{-1}$), C_e 为浓度 ($\mu g \cdot l^{-1}$), C_s 为饱和浓度 ($\mu g \cdot l^{-1}$)

q^0 , q_m 为单分子层饱和吸附容量 ($\mu g \cdot g^{-1}$)

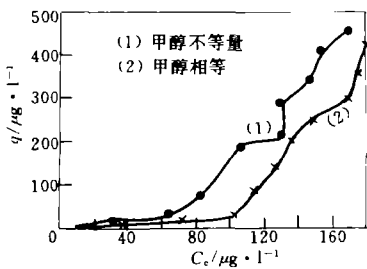


图 3 各样品中甲醇量相等与不等时黄浦江底泥对蒽的吸附等温线

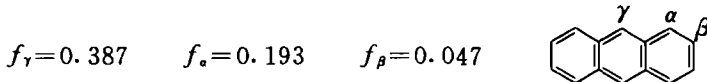
Fig. 3 Adsorption isotherm curves for anthracene on sediment in Huangpu river under the conditions of equal and unequal amounts of methanol

由于作静态平衡实验时各水样是以高浓度逐级稀释法来配制的,各样品的起始浓度通过对第一个较高浓度样品进行等量稀释后得到,因此,每一样品中,甲醇与蒽的比例相同.为了进一步探求实验条件下黄浦江底泥对蒽分子的吸附机理,在其它条件不变的情况下,同时对 0.1g 底泥进行了各样品中甲醇量相等以及甲醇量与蒽比例相等(即各样品中甲醇量不等)的实验,吸附等温线如图 3 所示.

结果表明,当样品中甲醇量相等时,吸附平衡曲线呈现的“阶梯”有消失的趋势,且在相同的条件下,吸附量有所降低.对这种不寻常现象的原因,本文从蒽-甲醇水溶液在底泥上的吸附机理探讨出发作如下解释:蒽

分子是一个闭合的共轭体系, 14 个碳处于三个稠合的六角形的角上, 每个碳以 σ 键与另外三个原子相连接; 由于这些 σ 键是由三角形 SP^2 杂化轨道交叠而成的, 因此, 所有碳原子氢原子都在一个平面内, 这个平面的上下都有一个由 P 轨道交叠而成的 π 电子云, 萘环的共轭体系中, π 电子云的分布并没有平均化, 使萘分子中 C—C 键的键长不完全相等. π 电子虽有离域作用, 仍然比 σ 电子结合得松些, 可以被寻求电子的试剂所利用, 因此, 萘环充当着电子的一个来源^[9]

福井谦一^[10]在研究萘、蒽、菲等芳烃的亲电取代反应时提出, 这些基态分子的最高占有分子轨道 (HOMO) 上 π 电荷密度最大的位置最容易发生反应, 并计算出萘分子的 HOMO 电荷密度 f_r 是:



因此, 萘分子中, γ -C 原子上 π 电子密度最大, α -C 原子次之, β -C 原子再次之, 在成桥的四个 C 原子上电子密度最低. 所以从萘的分子整体来说尽管是电中性的, 然而可以看成是在负电荷的电子云中插入一个内部为正电荷的平面, 即看作是一个夹层结构. 其邻近若有负离子或带部分负电荷的物质时, 将受到排斥. 反之, 若有正离子或带部分正电荷的物质时将被吸引.

而在甲醇分子中^[11], 由于—CH₃ 基存在着诱导效应, 甲基—CH₃ 推电子, 即氧原子周围的电子密度比平常要大.

故可认为在甲醇分子中的电荷分布呈如下状态: $H_3C^{\delta+}-O^{\delta-}-H^{\delta+}$, 其中, CH₃ 的 δ^+ 要大于 H 的 δ^+ , 所以当萘分子溶于甲醇中时, 由于静电引力引起的溶剂化作用, 萘分子被溶剂甲醇分子所包围, 其中甲醇分子以 CH₃—一端靠近萘分子, 并且在萘分子周围分布密度不均, 在 γ 位最容易发生溶剂化作用, 所以 γ 位附近的甲醇分子最多. 但是这种溶剂化作用是一种弱溶剂化作用, 溶质与溶剂分子的结合并不强烈. 当将萘的甲醇溶液配成水溶液后, 萘仍以溶剂化 (甲醇化) 分子进入水中, 由于水分子可与甲醇分子间形成氢键, 萘分子周围的甲醇分子较纯甲醇分子溶液时为少, 但萘仍以甲醇化分子的形式存在. 甲醇化了的萘分子通过甲醇上的 OH—基与底泥上腐殖质的 OH—, COOH—等基团通过氢键作用, 吸附到底泥上. 当甲醇量与萘成比例时, 各样品中萘的溶剂化作用相同, 浓度低时, 萘的甲醇化分子均匀地吸附到底泥上, 达到某一浓度时, 固体周围吸附满了一层以后, 则开始吸附第二层, 第二层以上各层可认为是甲醇化分子之间通过氢键相结合, 在结合的过程中, 若甲醇化萘分子之间刚好是以 OH—一端相对, 则可结合, 否则就不能结合. 如果在某一瞬间迎过来的一批甲醇化萘分子刚好都是以 OH—一端对着已吸附分子的 OH—一端, 则吸附量急剧上升. 另外, 为了进一步探究吸附机理, 对底泥样进行了电镜扫描, 电镜照片如图 4 和图 5 所示, 从电镜观察到的泥样孔径可以看到, 有些大的孔径可达到几个微米, 而分子大小一般在是 A 级, 即使溶剂化分子也不会达到微米级, 所以当分子进入这些孔后, 遇到吸附内表面, 与有机质相作用, 也使吸附量明显增加. 综合上述两方面的原因, 所以会在吸附等温线上出现阶梯. 另外, 由于分子运动的随机性以及泥样中的孔径大小不均, 且无尽头, 所以阶梯的数目及出现位置表现出无规律性. 在

接近 C_s 时, 吸附等温线上升很快, 这在气体吸附中, 是毛细凝结的特征^[12], 而在溶液中可能是发生了毛细诱导的相分离, 即随着孔中分子浓度的增加, 甲醇化分子富集的相就有在孔中凝聚的趋势, 这是由孔中形成的弯月面引起的毛细压力所导致的结果.

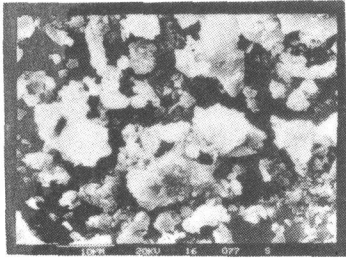


图 4 黄浦江底泥全貌的扫描电镜照片
(2K 倍)

Fig. 4 SEM photograph of the sediment
in Huangpu river

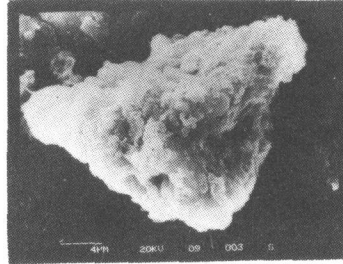


图 5 黄浦江底泥表面粗糙颗粒扫描电镜照片
(3K 倍)

Fig. 5 SEM photograph of particles with
porous surface for sediment in Huangpu river

当各样品中甲醇量相等时, 即都约为 $3.17 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 与各样品中甲醇量不等时相比, 除高浓度葱的一个样品外, 其它样品的甲醇浓度都有所提高, 最大的由 $3.17 \times 10^3 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 提高到 $3.17 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (提高 9 倍), 最小的由 $2.85 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 提高到 $3.17 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (提高了 0.11 倍), 此时葱分子周围的甲醇分子增多, 所以吸附时, 上面提到的造成“阶梯”的第一个因素减小, 即甲醇化分子之间以 OH—一端相对的机会增多且呈现一定的均匀性, 因此, 由此造成吸附量骤然增加的机会减少. 另一方面, 由于葱分子周围的甲醇分子增多, 溶剂化分子增大, 不能进入一些小的孔, 这样造成“阶梯”的第二个因素也减小了. 因此, 总体来说, 曲线趋于平滑, “阶梯”减少. 另一方面从图 3 中可看出, 在葱浓度较低时, 即曲线的平缓段, 吸附量较甲醇量不等时有所降低, 这是由于未参与溶剂化的甲醇分子增多, 与溶剂化分子葱存在竞争吸附所致. 结合王郁等人^[13]的研究表明, 其它有机物对葱在不同的吸附剂上都存在竞争吸附.

从对吸附过程的数学拟合也可进一步证实上面的推理, de Boer-Zwicker 公式在气相吸附时, 是假定在多分子层吸附中, 极性吸附剂的表面在其第一层吸附的非极性分子中诱导产生偶极, 而后者又使第二层中的分子诱导成为偶极子, 这样继续传播下去, 因而称为极化模型. 这与前面假设的溶剂化分子通过氢键结合到底泥上, 再通过氢键与第二层、第三层的溶剂化分子结合类似. 极化理论也曾被用于非均一表面吸附理论的处理^[14], 而本实验所用的底泥表面极不均匀, 所以在模拟的数学式中, 唯有 de Boer-Zwicker 公式可较好地和本实验数据相拟合, 是有一定理论根据的. 顾惕人也证实了 de Boer-Zwicker 公式应用于溶液吸附的可行性^[8].

顾惕人^[8]从 Polanyi 吸附势能理论出发, 半经验地推导了 de Boer-Zwicker 公式, 由推导过程可知, $k_2 = \epsilon_0 / 2.303RT$, 故 k_2 与吸附势有关, 固体浓度愈大, 吸附势应该愈高, 以 k_2 对固体浓度作图, 得到曲线如图 6 所示. 从图 6 中可看到, k_2 随着固体浓度的增大

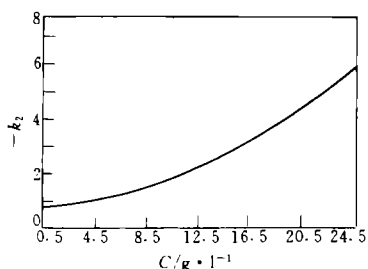


图 6 de Boer-Zwicker 公式中 k_2 和底泥浓度的关系曲线

Fig. 6 k_2 in de Boer-Zwicker equation vs sediment concentration

而增大, 这进一步验证了上述关系.

根据气相吸附中 k_1 与吸附质分子的极化率、分子直径及离开表面的有效距离有关^[12]的见解, 认为底泥对蒽在水溶液中吸附时, k_1 与蒽分子的性质以及溶剂化程度有关. 综上所述, de Boer-Zwicker 公式在液相吸附时所表示的直线的斜率与吸附质分子的性质有关, 而截距与吸附剂的种类及浓度有关. 从而本研究以实例证实了描述气相非极性分子在极性吸附剂上吸附的极化模型可应用到稀溶液中溶剂化了的有机分子在极性吸附剂上的吸附现象的模拟.

3 结论

(1) 黄浦江底泥对蒽的吸附在 24h 后可达到充分平衡, 说明这种底泥对蒽的吸附速度较慢.

(2) 由于蒽分子中 π 电子的离域没有平均化, 受甲醇静电引力引起的溶剂化作用, 在水溶液中进行吸附时, 是以甲醇化蒽分子的形式吸附到底泥上的, 说明极性溶剂对蒽均能引起溶剂化作用, 使吸附呈多分子层吸附.

(3) 黄浦江底泥对甲醇化蒽分子的吸附可用 de Boer-Zwicker 公式所表示的多分子层极化吸附模型较好地描述, 表明原描述非极性气相分子在极性吸附剂上吸附的模型可应用于稀溶液中有有机溶剂化分子在极性吸附剂上的吸附过程; 公式所表示的直线斜率与溶剂化分子的性质有关, 截距与吸附剂的品种及浓度有关.

(4) 溶液中甲醇量的多少和泥样的不均匀性对吸附平衡曲线上阶梯现象的出现与消失有影响, 且在甲醇比例高时, 吸附容量下降, 说明未溶剂化的甲醇分子与甲醇化了的蒽分子间存在竞争吸附, 预示了其它有机化合物对多环芳烃在底泥上的竞争吸附作用.

参 考 文 献

- [1] Lee M L et al., Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. Academic Press, 1981, 3—10
- [2] 王连生, 有机污染化学 (下册). 科学出版社, 1991, 15—17
- [3] Moretti C J et al., PAH Partitioning Mechanisms with Activated Sludge. *Water Res.*, 1989, 23 (1) : 93—102
- [4] Sorrel R K et al., A Review of Occurrences and Treatment of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. *Environ. Inter.*, 1980, 4 (12) : 245—254
- [5] 金相灿, 沉积物污染化学. 中国环境科学出版社, 1992, p1—77
- [6] Stephen H, Stephen T, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Vol. 1, Binary System, Part 2, Pergamon Press, Oxford. London. New York. Paris, 1963, 533
- [7] 贾增发, 焦化废水中萘的吸附及过程数学模型研究. 硕士学位论文, 1992, 23—26

- [8] 顾惕人, 试论 de Boer-Zwicker 公式在溶液吸附中的应用. 科学通报, 1978, 23 (5) : 266—278
- [9] 莫里森 R T, 博伊德 R N 著, 复旦大学化学系有机化学教研室译, 有机化学. 第二版, 科学出版社, 1992, p1058—1060
- [10] 福井谦一著, 李荣森译, 化学反应与电子轨道. 科学出版社, 1985, p63—73
- [11] 井本 捻著, 程能林, 梁本熹等译, 有机电子理论解说——有机化学基础. 化学工业出版社, 1980, p38—57
- [12] 章燕豪编著, 吸附作用. 上海科学技术文献出版社, 1987, p124—127
- [13] 王郁等, 焦化废水的分析及萘的静态吸附. 中国环境科学, 1993, 13 (1) : 5—10
- [14] Jaycock M J, Parfitt G D, Chemistry of Interface. Ellis Horwood, 1981, p197—207

1996年1月27日收到.

STUDY ON ADSORPTION MECHANISM FOR PAHs ONTO SEDIMENTS IN HUANGPU RIVER

Wang Yu Li Yongmei Lin Fengkai Xu Zheng

(Department of Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237)

ABSTRACT

It is introduced that anthracene, as the model compound of PAHs, was adsorbed onto the sediments in Huangpu river. The emphasis was laid on discussion of adsorption mechanism. Under the conditions of the experiments, the adsorption for anthracene onto sediment in Huangpu river belongs to multi-molecular layer adsorption and can be well described by de Boer-Zwicker equation for polarization model. It shows that the model for describing the adsorption of unpolar gas molecules onto polar adsorbents can be applied in the adsorption process of anthracene-methanol solvolytes onto polar adsorbents. It was believed in this study that the stepwise adsorption isotherm curves are caused by anthracene-methanol solvolytes and uneven surface of sediment particles. There is a competitive adsorption onto sediments between non-solvolytic methanol molecules and anthracene-methanol solvolytes. This results could predict the existence for competitive adsorption of other organic compounds with anthracene on sediments.

Keywords: anthracene, sediment, adsorption mechanism, solvation, de Boer-Zwicker equation.