

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019060506

崔立莉, 陈浩, 李雷, 等. 土壤对三氯乙烯的吸附行为及其影响因素[J]. 环境化学, 2020, 39(1): 110-118.

CUI Lili, CHEN Hao, LI Lei, et al. Soil adsorption behavior of trichloroethylene and its influencing factors[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(1): 110-118.

## 土壤对三氯乙烯的吸附行为及其影响因素\*

崔立莉<sup>1</sup> 陈浩<sup>1,2</sup> 李雷<sup>2</sup> 郭旂琪<sup>1</sup> 叶正芳<sup>2\*\*</sup>

(1. 河北建筑工程学院能源与环境工程学院, 张家口, 075000;

2. 北京大学环境科学与工程学院, 教育部水沙科学与环境工程重点实验室, 北京, 100871)

**摘要** 基于静态吸附实验对土壤吸附三氯乙烯的影响因素进行研究, 通过利用有机质含量为 0.96% 的土样及经 375 °C、600 °C、次氯酸钠和联合氧化方法(600 °C+次氯酸钠)处理后的土样为吸附剂, 考察了各种土样吸附 TCE 的吸附动力学和吸附热力学, 以及土壤中有机质含量、软碳、硬碳、矿物质、TCE 初始浓度和钙离子强度对吸附作用的影响。结果表明, 土壤对 TCE 的吸附分为快速吸附、慢速吸附和平衡 3 个阶段, 并在 30 h 左右达到吸附平衡, 且吸附过程符合准二级动力学方程( $R^2 > 98\%$ ); Freundlich 模型能较好地拟合 TCE 在土壤中的吸附等温曲线( $R^2 > 93\%$ ); 土壤对 TCE 的吸附以物理吸附为主, 其中吸附贡献主要为硬碳(>60%); TCE 浓度的升高可以增加矿物质的吸附贡献率; 离子强度的增加显著降低了土壤各组分对 TCE 的吸附。

**关键词** 三氯乙烯, 吸附, 有机质, 矿物质, 土壤。

## Soil adsorption behavior of trichloroethylene and its influencing factors

CUI Lili<sup>1</sup> CHEN Hao<sup>1,2</sup> LI Lei<sup>2</sup> GUO Yiqi<sup>1</sup> YE Zhengfang<sup>2\*\*</sup>

(1. College of Energy and Environment Engineering, Hebei University of Architecture and Engineering, Zhangjiakou, 075000, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Peking University, The Key of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Beijing, 100871, China)

**Abstract:** Based on static adsorption experiment, the effect factors of trichloroethylene adsorbed by soil was studied, using of the organic matter content was 0.96% of the soil samples and 375 °C, 600 °C, sodium hypochlorite and joint oxidation method (600 °C+sodium hypochlorite) treated soil samples as adsorbent. the various soil adsorption of TCE adsorption kinetics and adsorption thermodynamics, and soil organic matter content, soft carbon, hard carbon, minerals, initial concentration of TCE and ionic strength on the influence of adsorption were examined. The results showed that the soil adsorption of TCE was divided into three stages: fast adsorption, slow adsorption and equilibrium adsorption, and reached the adsorption equilibrium around 30 h, and the adsorption process was fitted with the pseudo-second-order kinetic equation ( $R^2 > 98\%$ ). The Freundlich model can well fit the adsorption isothermal curve of TCE in soil ( $R^2 > 93\%$ ). The adsorption of TCE by soil was mainly physical adsorption, and the adsorption contribution was mainly hard carbon (>60%). The increase of TCE concentration could increase the contribution rate of mineral adsorption. The

2019 年 6 月 5 日收稿 (Received: June 5, 2019).

\* 北京市科技计划项目 (Z151100000915065), 河北省重点研发计划自筹项目 (17273614) 和河北建筑工程学院项目 (B201301, XB201829) 资助。

**Supported by** Beijing Science and Technology Program (Z151100000915065), Hebei Key R&D Program Self-financing Project (17273614) and Hebei Institute of Architectural Engineering Project (B201301, XB201829).

\*\* 通讯联系人, Tel: 010-62769532, E-mail: 1006378320@pku.edu.cn

**Corresponding author**, Tel: 010-62769532, E-mail: 1006378320@pku.edu.cn

increase of ion strength significantly reduced the adsorption of TCE by soil components.

**Keywords:** trichloroethylene, adsorption, organic matter, minerals, soil.

随着我国经济水平的快速发展,三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)的需求量也在逐年增加,尤其在化工和干洗领域中的应用越加广泛.但人们对 TCE 废液的管理较为欠缺,稍有不慎,就会导致其遗撒或泄露于地面,进而污染土壤和地下水环境.由于 TCE 的密度是水的 1.46 倍,且在水中的溶解度很低,因此 TCE 是一种典型的致密非水相液体.由于 TCE 的上述特点导致其在地下水中迁移时不是随着水体流动,而是沉积到水的底部,形成一个持续的污染源,进而对水体造成持续污染.TCE 作为氯代烃种典型的挥发性有机污染物之一,对环境有较强的毒害作用,也对人体有一定的致癌作用<sup>[1]</sup>.早在 1976 年美国国家环境保护局就已将 TCE 列入 129 种优先污染物名单.

土壤是环境系统中重要的组成部分,为整个生态环境提供了生存场所.土壤中的成分很多,但主要含有矿物质、有机质、水分等,而其中对氯代烃的吸附主要以有机质为主<sup>[2-4]</sup>.然而,土壤中的有机质也有不同的种类,分类的方法国内外的学者对其也各有说辞.运用较多的分类方法是 1996 年 Weber 等<sup>[2]</sup>首次利用玻璃-橡胶模型提出的“软碳”和“硬碳”理论,他将土壤中的疏水有机物(HOCs)分为低聚合、松散的“软碳”和高聚合、密集的“硬碳”.在传统上,软碳以结构松散的胡敏酸(HA)和富里酸(FA)为主,硬碳以结构紧密的胡敏素(HM)为主,这样分类对解释复杂土壤中有机质的吸附具有重要的意义.但是如何将其从复杂的土壤中分离出来,是一个关键问题.张坤峰等<sup>[5]</sup>利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 去除土壤中的“软碳”,经测定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化法可有效去除土壤中的软碳.Kaiser 等<sup>[6]</sup>以 10% HF 去除土壤中的矿物基质.Liu 等<sup>[7]</sup>采用 HCl 和高温煅烧法去除土壤中的无机碳和部分黑碳,均取得了较好的实验效果.但是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、10% HF 和 HCl 的酸性很强,会对土壤中的成分造成不同程度的损害,因此限制了使用.有研究表明,在去除土样中的有机质组分方面,次氯酸钠氧化法相较于双氧水氧化法,可以降低在处理土壤过程中矿物质的破损<sup>[8]</sup>.在 2006 年由 Elmquist 等<sup>[9]</sup>提出的在 375 °C 条件下可以去除土壤中结构不稳定且松散的软碳,在 600 °C 条件下可以去除土壤中的软碳和硬碳的实验得到了良好的结果.其方法得到广泛认可和应用.随后,Accardi-Dey<sup>[10]</sup>、Reddy<sup>[11]</sup>、Gustafsson<sup>[12]</sup>等均采用此方法,均得到良好的实验效果.

近几十年来对土壤吸附 TCE 的研究主要集中在有机质上,也有研究表明,矿物质在一定条件下对氯代烃的吸附也起到了不容忽视的作用<sup>[13-14]</sup>.因此为了更好地了解氯代烃在土壤中的吸附行为,探究其在有机质和矿物质表面的吸附是关键问题,同时离子强度和氯代烃浓度也对其在土壤中吸附起到了关键作用<sup>[6]</sup>.但由于高温氧化和强酸氧化法都对土壤中的组分有不同程度的损坏,所以需要寻找一种比较均衡的方法,这种方法既能保证软碳和硬碳的有效分离,又能降低对土壤中其他组分的损伤,这是现在面临的一个关键问题.

因此,本实验采用高温氧化法(375 °C, 600 °C)以及较低氧化性质的次氯酸钠氧化法来处理土壤.进一步了解土壤中不同组分的有机质(软碳和硬碳)、矿物质以及各种影响因素对氯代烃中三氯乙烯的吸附影响,探索 TCE 在土壤中的吸附机理和影响因素,有助于更直观地了解氯代烃在土壤中的吸附.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 实验供试土壤及试剂

供试土壤采自北京大学某工地的草坪下,采样深度 0—20 cm,经检验土壤中不含有 TCE.将采集土壤中的石块、植物残渣等杂物去除,自然风干后研磨过 20 目筛备用,标记为 TY1.TY1 的基本理化性质见表 1.化学试剂有 TCE(阿拉丁);次氯酸钠(天津福晨);盐酸(北京化工);甲醇、氯化钙、氯化钠、氢氧化钠(西陇科学),均为分析纯;试验用水为超纯水.

### 1.2 溶液的配制

将 TCE 配制成 100 mg·L<sup>-1</sup>的储备液(要求甲醇的体积分数不大于 0.1%,以免产生共溶效应<sup>[15]</sup>),密封于广口瓶中放至阴凉避光处.实验时取适量储备液用超纯水稀释成不同的浓度作为吸附液.

### 1.3 土样的制备

高温氧化土样是由文献报道的方法制备的<sup>[16]</sup>.方法如下:将 50 g 经过预处理的土样置于 100 mL 坩

坩放入 SRJX-5-13 型箱式马弗炉中,在 375 °C 条件下加热至恒重,去除土壤中的软碳.由此得到的土样标记为 TY2.利用相同方法在 600 °C 条件下加热至恒重,以去除土壤中的软碳和部分硬碳,有此得到的土样标记为 TY3.

表 1 土样的矿物质成分和孔径分布

Table 1 Mineral composition and pore size distribution of soil samples

类型 Type	比表面积 Specific surface area/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔隙体积 Total pore volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中孔体积 Mesopore volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔体积 Micropore volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径 Average aperture/nm	主要矿物成分 Major mineral components/%
TY1	13.04	0.02076	0.01557	0.00052	4.7748	$\text{SiO}_2$ :62.55; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :28.50; $\text{CaO}$ :6.81; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :2.14

次氯酸钠氧化土样是由文献报道的方法制备的<sup>[17]</sup>.本文采用的次氯酸钠氧化法的步骤如下:将 50 g 预处理过的土样均分在 10 个具塞锥形瓶中,加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的次氯酸钠 250 mL,  $\text{pH}=8.0$ , 固液比 = 1:50, 放入恒温振荡器中,调节温度为 25 °C,振荡 6 h 之后,利用 TDZ5-WS 型离心机在  $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 30 min.次氯酸钠氧化土样实验重复 5 次.将得到的样品在冷冻干燥机中干燥,备用.用此方法去除土壤中的软碳和部分硬碳,由此得到的土样标注为 TY4.

经过 600 °C 条件下处理后的土样再利用次氯酸钠处理,方法同上,去除土样中的所有软碳和硬碳,由此得到的土样标记为 TY5.

#### 1.4 吸附实验

本实验在进行以下吸附过程中,均设置了空白(不加 TCE)和对照实验组(不加土壤)以扣除挥发、光解以及吸附在容器壁上的量,每个样品 3 次重复.考虑到地下水的温度变化范围一般为 10—22 °C<sup>[18]</sup>.且污染的土壤与大气较接近,因此,在进行吸附实验时采用 16 °C 进行实验.

吸附动力学实验:称取 2 g 土壤加入到 20 mL 顶空瓶中,用内衬聚四氟乙烯硅胶隔垫的瓶盖迅速压紧密封.向其中加入浓度为  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TCE 溶液 15 mL.在 SHZ-C 型数显恒温振荡器  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下避光振荡,于 5、30、60、120、180、300、600、1200、1800、3000、4200 min 分别取样,溶液于  $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 10 min,取上清液用吹扫捕集/气相色谱-质谱仪测定 TCE 的浓度.

吸附等温线实验:准确称取经预处理的原土和经氧化后的土样 2 g 于 20 mL 顶空瓶中,取稀释好的浓度为 1、2、4、5、10、15  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TCE 溶液 15 mL,用内衬聚四氟乙烯硅胶隔垫的瓶盖迅速压紧密封.在  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下避光振荡.振荡结束后取样分析,处理方法同上.TCE 的吸附量和去除率以下式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{去除率}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $q_e$  = 平衡式吸附剂上的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_0$  = 吸附初始的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_e$  = 吸附平衡时的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  = 溶液的体积 (L);  $m$  = 吸附剂的质量 (g).

初始浓度:取浓度分别为 1、2、4、5、10、15、20、25  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TCE 溶液 15 mL 于含有 2 g 土壤的内衬聚四氟乙烯硅胶隔垫的瓶盖迅速压紧密封,在  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下进行避光振荡.待振荡结束后进行取样分析,分析前处理的方法同上.

离子强度:取浓度分别为 0.05、0.1、0.5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TCE 溶液 15 mL 于含有 2 g 土壤的内衬聚四氟乙烯硅胶隔垫的瓶盖迅速压紧密封,在  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下进行避光振荡.测定离子强度对土壤组分吸附 TCE 的影响处理和分析的方法同上.

#### 1.5 分析方法

PHS-2F 型 pH 计测定 pH 值;利用 AXISSupra 型 X 射线光电子能谱仪(英国, Kratos Analytical Ltd.)对土样中矿物质成分的测定;利用 ASAP-2020 型比表面积测定仪(Micrometer)对比表面积和孔径的测定分析.

有机质含量的测定:根据中华人民共和国国家标准(GB7857—1987)重铬酸钾氧化-外加热法测定土壤有机质的含量。

利用 Agilent7890-5977A 型吹扫捕集/气相色谱-质谱仪测定 TCE 的含量。该方法的目标物检测限为  $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 测定限为  $4.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 最小相对响应因子为 0.2。其检测方法如下:吹扫捕集条件:扫集阱;高纯氦气吹扫(纯度>99.999%);吹扫温度  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ;吹扫流速  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;吹扫时间 11 min。

气相色谱条件:色谱柱型号:Agilent 122-1334, 填充柱规格:  $30 \text{ m}\times 250 \mu\text{m}\times 1.4 \mu\text{m}$ , 进样口温度:  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ;柱温采用程序升温:  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (1.8 min)  $\rightarrow 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\rightarrow 120\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow 15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\rightarrow 240\text{ }^\circ\text{C}$  (2 min);检测器温度:  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 色谱柱流量:  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 分流比: 1:100, 载气:氦气, 进样量:  $1 \mu\text{L}$ 。扫描方式:全扫描;扫描范围:50—250 u;电子轰击离子源,  $70 \text{ eV}$ ;出峰时间:12 min。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 土壤各组分的含量

表 2 列出了经不同方法处理的土样 pH 值以及有机质和矿物质的含量。由于供试土样临近工地其中含沙量比较大,且杂物较多,因此土样中有机质含量较低。由表 2 可知,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  + 次氯酸钠联合氧化法 (TY5) 与  $600\text{ }^\circ\text{C}$  高温氧化法 (TY3) 和次氯酸钠氧化法 (TY4) 相比, TY5 可以有效去除土壤中的有机质,包括所有的软碳和硬碳,所以可以认为 TY5 中只有矿物质。因此,本文对软碳、硬碳和矿物质吸附 TCE 的实验,主要在 TY1、TY2、TY5 中展开。

表 2 土壤样品的 pH 值以及有机质和矿物质组成含量

Table 2 pH value, organic matter and mineral composition contents of soil samples

土壤类型 Soil type	pH <sup>a</sup>	软碳含量 <sup>c</sup> Soft carbon content/%	硬碳含量 <sup>d</sup> Hard carbon content/%	矿物质含量 Mineral content/%	有机质含量 Organic matter content/%
TY1	8.39	0.7	0.26	99.04	0.96
TY2	8.64	0	0.26	99.74	0.26
TY3	10.25	0	0.11	99.89	0.11
TY4	8.52	0	0.25	99.75	0.25
TY5	8.91	0	0	100	0 <sup>b</sup>

注: a. pH 值在土样:水 = 1:10 条件下测定。 b.  $600\text{ }^\circ\text{C}$  + 次氯酸钠处理过的土样中有机质含量小于 0.01%, 考虑到测试中存在的误差, 故将其结果近似等于 0。 c. 软碳含量 (%) = TY1 中有机质含量 - TY2 中有机质含量, d. 硬碳含量 (%) = TY2 中有机质的含量 - TY5 中有机质含量。

Note: a. The pH value was determined under the condition of the soil sample; water = 1:10. b. The content of organic matter in the soil sample treated at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  + sodium hypochlorite is less than 0.01%. Considering the errors in the test, the results are approximately equal to 0. c. Soft carbon content (%) = organic matter content in TY1 - organic matter content in TY2, d. hard carbon content (%) = organic matter content in TY2 - organic matter content in TY5.

### 2.2 TCE 的吸附动力学特征

土壤吸附 TCE 的吸附动力学曲线如图 1 所示。由图 1 可知, TCE 在土壤中的吸附经历了 3 个较为明显的阶段:快速吸附、慢速吸附和平衡阶段。在吸附开始前 5 h 内, 吸附量迅速上升, 其吸附量值达到总吸附量的 70% 左右, 之后随着时间的增加, 吸附量上升速率变缓, 到 30 h 后基本达到吸附平衡。因此, 为了保证土壤吸附 TCE 达到完全平衡, 故在后续的实验, 选择采用 48 h 作为吸附时间。

为了探究吸附的机理, 应用了准一级动力学模型、准二级动力学模型、叶洛维奇模型和颗粒内扩散模型对吸附动力学进行拟合。4 种方程的表达式和参数如表 3 所示。

土壤吸附 TCE 的各动力学拟合模型参数如表 4 所示。由表 4 可知, 准二级动力学方程对土壤吸附 TCE 的拟合效果最好,  $R^2$  值均在 0.98 以上, 由动力学方程拟合出的最大吸附量分别为 1.398、1.309、0.489  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  这与实际平衡吸附量 1.301、1.241、0.448  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  相接近。

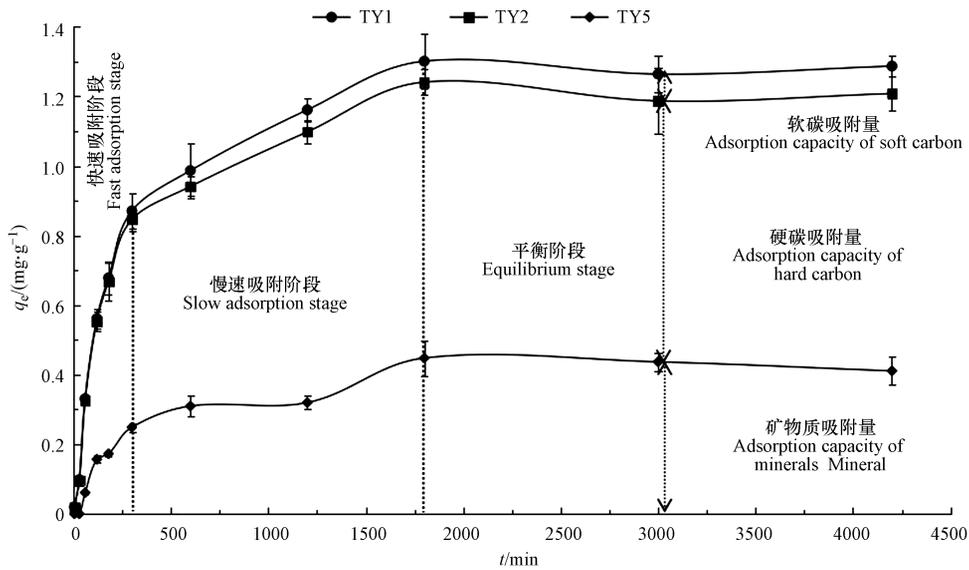


图 1 TCE 吸附动力学曲线

Fig.1 Curves of trichloroethylene adsorption dynamics

表 3 吸附动力学模型

Table 3 Adsorption kinetics models

吸附动力学模型 Adsorption kinetic model	方程表达式 Equation expression	参数 Parameter
准一级动力学	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$q_e$ 为平衡时单位质量土壤的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ); $k_1$ 为一级速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ); $t$ 为时间 ( $\text{min}$ ).
准二级动力学	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$k_2$ 为二级速率常数 ( $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ); $q_t$ 为反应时间 $t$ ( $\text{min}$ ) 时 TCE 的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ); $q_e$ 同上.
叶洛维奇模型	$q_t = a + b \ln t$	$q_t$ 为反应时间 $t$ ( $\text{min}$ ) 时 TCE 的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ); $a$ 和 $b$ 为常数.
颗粒内扩散模型	$q_t = a + k_3 t^{1/2}$	$k_3$ 表现速率扩散常数 ( $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$ ).

表 4 土壤吸附 TCE 的吸附动力学模型拟合结果

Table 4 Results of soil adsorption kinetics model for TCE

土样 Soil sample	准一级动力学方程 Pseudo-first-order dynamic equation			准二级动力学方程 Pseudo-second-order dynamic equation			叶洛维奇方程 Elovich equation			颗粒内扩散方程 Intraparticle diffusion equation		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$	$k_3 / (\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1})$	$a$	$R^2$
TY1	1.012	$1.8 \times 10^{-3}$	0.927	1.398	$2.94 \times 10^{-3}$	0.993	-0.511	0.230	0.939	0.037	0.057	0.894
TY2	0.941	$1.7 \times 10^{-3}$	0.906	1.309	$3.38 \times 10^{-3}$	0.992	-0.478	0.219	0.940	0.035	0.067	0.878
TY5	0.366	$1.1 \times 10^{-3}$	0.782	0.489	$5.86 \times 10^{-3}$	0.983	-0.176	0.070	0.892	0.011	0.005	0.868

2.3 TCE 在土壤中的吸附等温线

平衡吸附量 ( $q_e$ ) 和浓度 ( $C_e$ ) 之间的关系用表 5 中列出的 4 种等温吸附模型 Freundlich、Langmuir、Tempkin 和 Dubinin–Radushkevich (D-R) 来描述. 使用 Microsoft Excel 对经验模拟数据进行了分析<sup>[19]</sup>. 通过比较参数误差以及每种土样的最佳拟合情况, 确定每种土样的最佳拟合模型.

4 种吸附等温线模型的拟合参数列于表 6 中. 由表 6 可知, Tempkin 拟合效果较差, Freundlich 吸附模型的相关拟合性最高, 3 种土样的  $R^2$  值均在 0.93 以上. 在 Freundlich 模型中, 拟合出的  $1/n$  均大于 0.5, 这表明土壤中各组分对 TCE 的吸附能力均较弱. 去除了软碳的 TY2, 与 TY1 相比, 其非线性系数  $1/n$  更小, 表现的非线性程度更明显. 当用 600 °C + 次氯酸钠氧化法处理得到的土样 TY5 吸附 TCE 时, 拟合出

的非线性系数  $1/n$  值约为 2, 这表明 TCE 难以吸附在矿物质表面, 因此, 土壤对 TCE 的吸附主要以有机质为主. 罗冰, 张坤峰等<sup>[21-22]</sup>的结论也证明了土壤中对 TCE 的吸附主要是有机质. TCE 在土样上的吸附量  $q_e$  与达到吸附平衡时溶液中的浓度  $C_e$  之间的关系用 Freundlich 曲线方程拟合结果如图 2 所示.

表 5 吸附等温线方程

Table 5 Adsorption Isotherm equations

吸附等温模型 Adsorption isotherm model	非线性方程表达式 Expressions of Nonlinear Equations	线性方程表达式 Linear equation expression	参数 Parameter
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e$	$K_f$ 为 Freundlich 等温线常数 ( $L \cdot mg^{-1}$ ); $n$ 为无量纲修正因子.
Langmuir	$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_m$ 为理论单层吸附量 ( $mg \cdot g^{-1}$ ); $K_L$ 为 Langmuir 等温线常数 ( $L \cdot mg^{-1}$ ).
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	$K_T$ 为 Tempkin 等温线常数 ( $L \cdot g^{-1}$ ); $B = RT/b$ ; $b$ 为与吸附热有关的常数 ( $J \cdot mol^{-1}$ ).
Dubinin-Radushkevich (D-RW) <sup>[20]</sup>	$q_e = q_s \exp^{-K_{ad} \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2}$	$\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2$	$K_{ad}$ 为 Dubinin-Radushkevich 等温线常数 ( $mol^2 \cdot kJ^{-2}$ ); $q_s$ 为 Dubinin-Radushkevich 理论等温线饱和容量 ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

注:  $R = 8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ ,  $T = 289 K$

表 6 TCE 吸附等温模型拟合结果

Table 6 Results of TCE adsorption isotherm models

土样 Soil sample	Freundlich 吸附等温线 Freundlich adsorption isotherm			Langmuir 吸附等温线 Langmuir adsorption isotherm		
	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m /$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_L /$ ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$R^2$
TY1	1.05	0.914	0.938	1.023	—	0.910
TY2	0.851	0.852	0.983	1.178	2.929	0.981
TY5	0.046	1.99	0.956	0.014	—	0.921

土样 Soil sample	Tempkin 吸附等温线 Tempkin adsorption isotherm			Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附等温线 Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherm		
	$K_T /$ ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$B$	$R^2$	$q_s /$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_{ad}$	$R^2$
TY 1	10.7	437.6	0.959	1.24	0.440	0.959
TY 2	10.5	381.9	0.910	0.959	0.382	0.916
TY 5	2.21	218.1	0.780	0.288	2.255	0.889

Tempkin 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程式是建立在吸附热力学基础之上的, Tempkin 是基于减少吸附层中热量和能量为依据, 而 D-R 是以非均质表面上的 Gaussian 能量分布为依据的, 对非极性和弱极性物质的吸附实验吻合较好<sup>[23]</sup>. D-R 等温线中  $K_{ad} = \frac{R^2 T^2}{2E^2}$ , 其中吸附能 ( $E$ ) 在  $1-16 kJ \cdot mol^{-1}$  之间时可预测吸附机理, 如果  $E$  值小于  $8 kJ \cdot mol^{-1}$  表示为物理吸附<sup>[24]</sup>. 在本实验研究中, TY1、TY2 和 TY5 土样的吸附能  $E$  值分别为  $2.56$ 、 $2.75$ 、 $1.13 kJ \cdot mol^{-1}$ , 由此可知, 软碳、硬碳和矿物质对 TCE 的吸附均属于物理吸附. Cornelissen 也证实了, TCE 在土壤中的吸附主要以硬碳中纳米微孔的物理吸附为主<sup>[25]</sup>.

#### 2.4 土壤中不同组分对 TCE 吸附的影响

本实验利用 TY1、TY3 和 TY4 这 3 种土样, 分别考察土壤中各组分的软碳、硬碳和矿物质对 TCE 吸附贡献率的大小, 结果如图 3 所示. 由图 3a 表明, 软碳对 TCE 的吸附贡献率 ( $3.5\% - 10.3\%$ ) 很低, 随着 TCE 浓度的升高, 矿物质对 TCE 的吸附贡献率 ( $5.2\% - 34.2\%$ ) 随着浓度的增加逐渐不可忽略, 但也远

低于硬碳的吸附贡献率(62%).所以,本实验的土样对 TCE 的吸附主要以硬碳为主.这主要是由于硬碳中的胡敏素具有高度发达的微孔和巨大的比表面积<sup>[26]</sup>,使其内部拥有更多的吸附位点,所以对 TCE 的吸附能力强.在低浓度时( $<5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )矿物质对 TCE 的吸附贡献率(5.2%—6.2%)很低,几乎可以忽略,但浓度高于  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后有机质的吸附位点逐渐被占据,矿物质的吸附贡献率(21.8%—34.2%)逐渐升高.这表明土壤吸附 TCE 时,首先吸附到有机质中,随着 TCE 浓度的升高,有机质上的吸附位点逐渐饱和, TCE 逐渐被矿物质吸附.

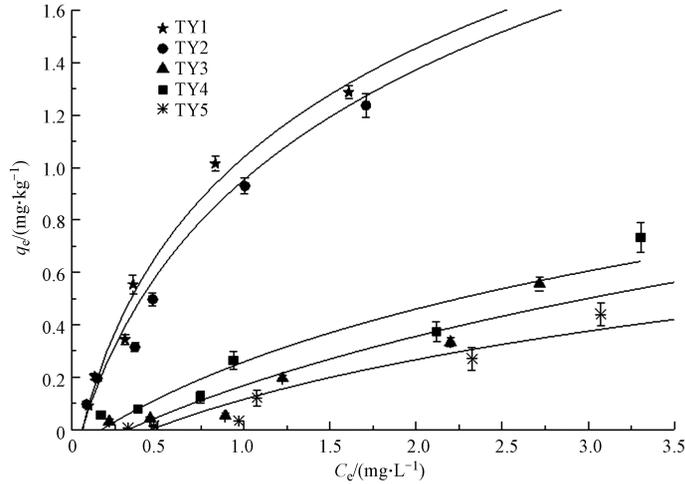


图 2 TCE 在不同土样中的 Freundlich 吸附等温曲线

Fig.2 Freundlich adsorption isotherms of TCE in different soil samples

由图 3b 和 3c 可知, TY3 和 TY4 去除了土样中的软碳和部分硬碳,土样中总的有机质含量降低,导致其有机质的总体吸附贡献率相较于 TY1 降低,且随着浓度的升高,有机质的吸附贡献率越来越低,矿物质对 TCE 的吸附作用越来越高,当浓度达到  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,矿物质的吸附逐渐开始占据主导地位,这与胡林等<sup>[17]</sup>得到的结果基本一致.但经过高温处理后的土样在  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时硬碳的吸附量又逐渐升高,这是因为硬碳的膨胀,导致其体积增大,吸附位点增多,因此吸附能力又逐渐升高<sup>[27]</sup>.

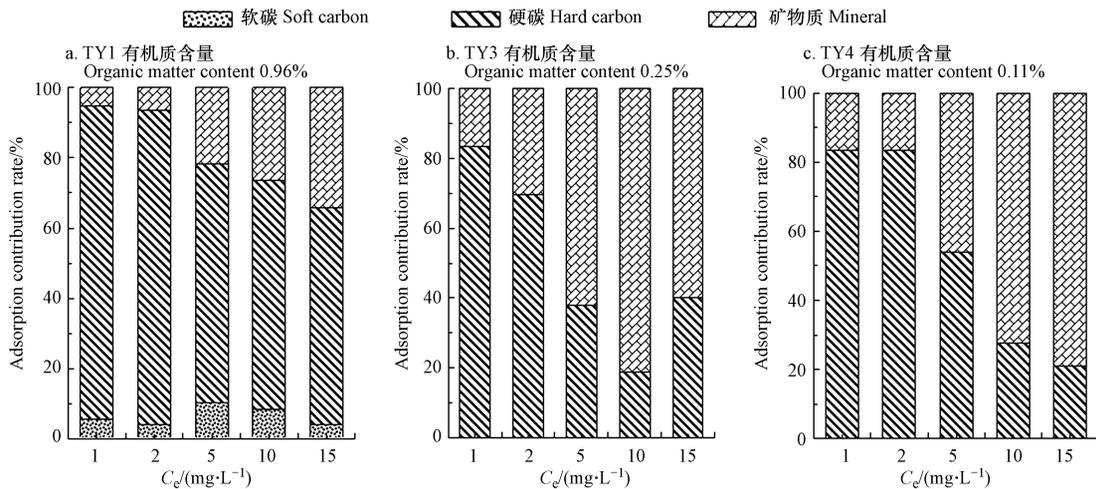


图 3 土壤各组分对 TCE 的吸附贡献率

Fig.3 Contribution rate of soil components to TCE adsorption

## 2.5 初始浓度 ( $C_0$ ) 对土壤吸附 TCE 的影响

$C_0$ 是影响 TCE 在土壤中吸附的关键因素之一.为了研究 TCE 初始浓度对土壤组分的影响,在土壤投加量为  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应时间为 48 h 条件下,分别配制 1、2、4、5、10、15、20、25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TCE 溶液进行吸附实验.其吸附结果见图 4 所示.由图 4 可知,软碳对 TCE 的吸附量几乎不增长,硬碳和矿物质对 TCE

的吸附量都随着  $C_0$  的增加而增加,且两者的吸附量差值在浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下时,随着浓度的增加而增加,当浓度达到  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以上时,随着浓度的增加吸附量差值逐渐稳定.这也说明了土壤对 TCE 的吸附首先是作用于有机质上,随着有机质中吸附位点的饱和,矿物质中的吸附位点开始起作用.王磊等<sup>[28]</sup>也证明土壤有机质对疏水性有机物的吸附具有主导作用.当  $C_0 \geq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,软碳、硬碳和矿物质对 TCE 的吸附不再随  $C_0$  的增加而升高,三者对 TCE 的吸附均达到了平衡.

## 2.6 离子强度( $C_i$ )对土壤吸附 TCE 的影响

地下水中存在各种离子,因此研究  $C_i$  对 TCE 的吸附影响是很有必要的.目前  $C_i$  对有机物的吸附影响尚不明确,研究的也较少,但较多的讨论主要集中在吸附剂和吸附质两个方面,而作为非离子型有机物的 TCE,离子强度对其的影响可能主要表现在盐析效应.本实验采用  $\text{CaCl}_2$  浓度代表离子强度指标,采用土壤中常见的  $\text{Ca}^{2+}$  来测定其对 TCE 的吸附影响.在 TCE 初始浓度  $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,各离子强度浓度  $C_i = 0, 0.05, 0.1, 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下进行吸附实验,以研究离子强度变化对 TCE 吸附的影响.

图 5 展示了  $\text{CaCl}_2$  对土壤吸附 TCE 的影响.当加入  $\text{CaCl}_2$  后,3 种土样对 TCE 的吸附效果均有不同程度的降低,而矿物质的吸附影响降低的最明显,当加入  $\text{CaCl}_2$  后几乎变为 0.产生这种的原因主要有二点:首先,改变了吸附质的特性,当加入  $\text{CaCl}_2$  后产生了盐析效应,导致 TCE 的溶解度降低,使得 TCE 从溶液中析出,从而降低土壤对其的吸附;第二,改变了吸附剂的特性,当加入  $\text{CaCl}_2$  后,  $\text{Ca}^{2+}$  产生了  $\text{CaCO}_3$  沉淀堵塞了有机质中吸附 TCE 的微孔孔道,导致有机质对 TCE 的吸附能力下降.也可能是因为  $\text{Ca}^{2+}$  与矿物质结合可以降低矿物质对 TCE 的吸附.由此可见,  $\text{CaCl}_2$  的加入,同时影响了吸附剂和吸附质的性质,改变了土壤对 TCE 的吸附.

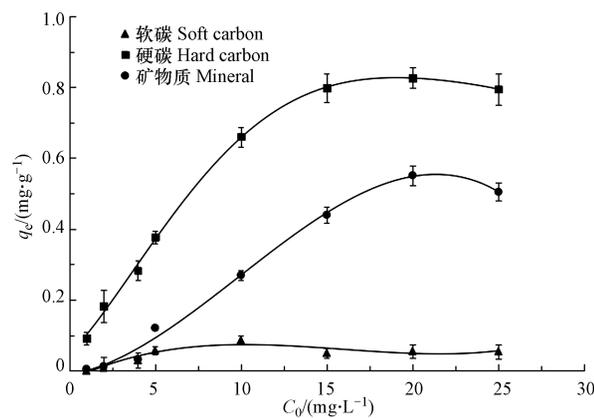


图 4 初始浓度对 TCE 在土壤中的吸附影响

Fig.4 Effect of initial concentration on adsorption of TCE in soil

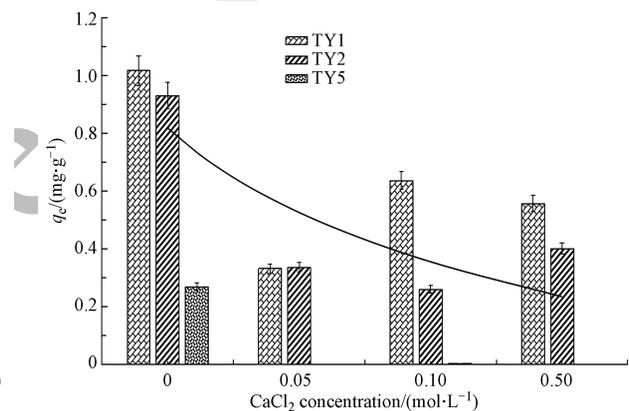


图 5 离子强度对不同土样吸附 TCE 的影响

Fig.5 Effect of ion intensity on TCE adsorption in different soils

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 拟合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型均能较好的拟合 TCE 在原土土样、 $375 \text{ }^\circ\text{C}$  土样和  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  + 次氯酸钠土样上的吸附过程. TCE 在供试土样中的吸附分为快速吸附、慢速吸附和平衡 3 个阶段,快速吸附阶段的吸附量可达总吸附量的 70% 左右,且供试土样对 TCE 的吸附主要为物理吸附.

(2) 供试土样对 TCE 的吸附是有机质和矿物质共同作用的结果,但主要以有机质的贡献为主. TCE 首先吸附在有机质吸附位点上,待有机质中的吸附位点饱和后,才逐渐在矿物质的吸附位点上吸附.而有机质中影响土壤吸附 TCE 的主要是硬碳,与软碳并无直接关系.

(3) 随着 TCE 初始浓度的增加,有机质的吸附位点逐渐饱和,从而使得 TCE 逐渐吸附于矿物质表面,其吸附贡献率逐渐上升 (5.20%—34.2%). 在吸附过程中离子强度通过影响吸附剂和吸附质的特性来影响土壤吸附 TCE.

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] GUYTON K Z, HOGAN K A, CHERYL S C, et al. Human Health Effects of Tetrachloroethylene: Key Findings and Scientific Issues [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2014, 122(4): 325-334.
- [ 2 ] WEBER W J J, HUANG W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(3): 881-888.
- [ 3 ] JOSEPH J, PIGNATELLO, XING B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30:1-11.
- [ 4 ] 何龙, 邱兆富, 吕树光, 等. 三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(11): 3976-3982.  
HE L, QIU Z F, LU S G, et al. Adsorption characteristics of trichloroethylene in different soils and its influencing factors [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(11): 3976-3982 (in Chinese).
- [ 5 ] 张坤峰, 何江涛, 刘明亮, 等. 土壤有机质形态对有机污染物三氯乙烯 (TCE) 的吸附影响研究 [J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(1): 286-288.  
ZHANG K F, HE J T, LIU M L, et al. Study on the effect of soil organic matter morphology on the adsorption of organic pollutant trichloroethylene (TCE) [J]. *Anhui Agricultural Science*, 2010, 38(1): 286-288 (in Chinese).
- [ 6 ] KAISER K, EUSTERHUES K, RUMPEL C, et al. Stabilization of organic matter by soil minerals investigations of density and particle-size fraction from two acid forest soils [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2002, 165:451-459.
- [ 7 ] LIU P, ZHU D Q, ZHANG H, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156:1053-1060.
- [ 8 ] MIKUTTA R, KLEBER M, KAISER K, et al. Review [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69(1): 120-135.
- [ 9 ] ELMQUIST M, CORNELISSEN G, KUKULSKA Z, et al. Distinct oxidative stabilities of char versus soot black carbon: Implications for quantification and environmental recalcitrance [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(2): 1-11.
- [ 10 ] ACCARDI D A, GSCHWEND P M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environ [J]. Sci. Technol*, 2002, 36:21-29.
- [ 11 ] REDDY C M, PEARSON A, XU L, et al. Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36:1774-1782.
- [ 12 ] GUSTAFSSON O, BUCHELI T D, KUKULSKA Z, et al. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(4): 881-890.
- [ 13 ] 张坤峰, 何江涛, 刘明亮, 等. 土壤有机碳含量对三氯乙烯的吸附影响实验 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2009, 28(6): 649-652.  
ZHANG K F, HE J T, LIU M L, et al. Experiment on the effect of organic carbon content in soil on the adsorption of trichloroethylene [J]. *Journal of Petrology and Mineralogy*, 2009, 28(6): 649-652 (in Chinese).
- [ 14 ] HE O J H, LEE D H, KOH D C, et al. The effect of ionic strength and hardness of trichloroethylene contaminated synthetic groundwater on remediation using granular activated carbon [J]. *Geosciences Journal*, 2007, 11(3): 229-239.
- [ 15 ] SCHWARZENBACH R P, GSCHWEND P M, IMBODEN D M. *Environmental Organic Chemistry* [M]. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 2003.
- [ 16 ] 胡林, 邱兆富, 何龙, 等. 土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响 [J]. *环境科学*. 2013, 34(12): 4635-4641.  
HU L, QIU Z F, HE L, et al. Effects of soil components on adsorption and desorption behavior of tetrachloroethylene [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4635-4641 (in Chinese).
- [ 17 ] GUSTAFSSON O, BUCHELI T D, KUKULSKA Z, et al. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(4): 881-890.
- [ 18 ] 曲云霞, 张林华, 方肇洪, 等. 地源热泵名义工况探讨 [J]. *西安建筑科技大学学报 (自然科学版)*, 2003, 35(3): 221-225.  
QU Y X, ZHANG L H, FANG Z H, et al. Discussion on nominal operating conditions of ground source heat pumps [J]. *Journal of Xi'an University of Architectural Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2003, 35(3): 221-225 (in Chinese).
- [ 19 ] BROWN, ANGUS M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet [J]. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 2001, 65(3): 191-200.
- [ 20 ] DENG Y H, WHEATLEY A. Mechanisms of phosphorus removal by recycled crushed concrete [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(2): 357-373.
- [ 21 ] 罗冰, 李荣飞, 吴学森, 等. 砂土和壤土中不同因子对三氯乙烯的吸附影响 [J]. *广东农业科学*, 2013, 40(14): 167-169.  
LUO B, LI R F, WU X S, et al. Adsorption of trichloroethylene by different factors in sandy soil and loam [J]. *Guangdong Agricultural Science*, 2013, 40(14): 167-169 (in Chinese).
- [ 22 ] 张坤峰, 何江涛, 刘明亮, 等. 土壤有机碳含量对三氯乙烯的吸附影响实验 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2009, 28(6): 649-652.  
ZHANG K F, HE J T, LIU M L, et al. Experiments on the effect of organic carbon content in soil on the adsorption of trichloroethylene [J]. *Journal of Petrology and Mineralogy*, 2009, 28(6): 649-652 (in Chinese).
- [ 23 ] 黄正宏, 康飞宇, 梁开明, 等. 氧化处理 ACF 对 VOC 的吸附及其等温线的拟合 [J]. *清华大学学报 (自然科学版)*, 2002, 42(10): 1289-1292.  
HUANG Z H, KANG F Y, LIANG K M, et al. Adsorption of VOC by ACF treated by oxidation and fitting of its isotherm [J]. *Journal of Tsinghua University (Natural Science Edition)*, 2002, 42(10): 1289-1292 (in Chinese).
- [ 24 ] TOSUN I. Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2012, 9: 970-984.
- [ 25 ] CORNELISSEN G, GUSTAFSSON. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38:148-155.
- [ 26 ] PAN B, NING P, XING B S. Partiv sorption of hydrophobic organic contaminants [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2008, 15(7): 554-564.
- [ 27 ] HUANG W, YOUNG T M, SCHLAUTMAN M A, et al. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(6): 1703-1710.
- [ 28 ] 王磊, 丁浩然, 陈楠, 等. 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 [J]. *土壤*, 2015, 47(4): 725-732.  
WANG L, DING H R, CHEN G, et al. Adsorption and desorption of tetrachloroethylene and naphthalene on aquifer soils before and after oxidation [J]. *Soil*, 2015, 47(4): 725-732 (in Chinese).