

黑碳对沉积物和土壤中乙草胺吸附作用

张耀斌*, 刘建秋, 赵雅芝, 全 燮

(大连理工大学 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 黑碳是自然界普遍存在的物质,它对持久性污染物的迁移转化有重要影响.研究了沉积物和土壤中的黑碳在农药乙草胺吸附行为中的作用.结果表明:乙草胺在黑碳上的初始吸附符合一级动力学模型.在黑碳与有机碳相对含量较低($f_{BC}/f_{OC}=0.02\sim 0.09$)时,非黑碳的有机碳对吸附起主要作用.在黑碳与有机碳的相对含量较高($0.30\sim 0.61$)时,黑碳对吸附起主导作用,黑碳相对含量越高,对 K_{OC} 影响越大.同时,建立了乙草胺吸附体系中 K_{OC} 与 f_{BC} 之间的关系模型用于预测不同黑碳含量的天然吸附剂对乙草胺的吸附能力.

关键词: 乙草胺;黑碳;土壤;沉积物;吸附

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A

0 引言

乙草胺是一种新型芽前选择性酰胺类除草剂,它杀草谱广,能够有效控制一年生禾本科杂草和部分阔叶草,因此在国外被广泛使用,也是目前我国使用量最多的3种除草剂之一.除草剂的大量使用,一方面对保证农业高产丰收起到了重要作用,一方面也对环境造成了巨大威胁.实验发现乙草胺原药对大鼠和小鼠都有致癌作用,并且还具有内分泌干扰性,因此被美国环保局定为B-2类致癌物^[1].乙草胺由于其具有较高的辛醇水分配系数($K_{ow}=1\ 072$)和较低的水溶解度($223\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 25°C),易于在环境中迁移和转化,而吸附和降解则是影响污染物在环境中迁移转化的主要因素.

1979年,Chiou等最先通过吸附实验提出了分配理论^[2],20世纪80年代以后分配理论得到完善,并且主要集中在有机碳的线性吸附方面,然而后期人们又发现许多分配理论难以解释的非线性吸附现象^[3].Chiou又对此进行研究,发现这种非线性现象主要是由黑碳引起的^[4],因为黑碳较大的比表面积和丰富的官能团,能强烈吸附疏水性污染物,因此对有机污染物在环境中的迁移转化起着很大作用^[5,6].近年来关于黑碳对有机污

染物在环境介质中吸附的影响逐渐受到关注.但是关于黑碳在不同环境介质(如沉积物、土壤)中吸附差异和吸附特征的定量研究还不够.基于此,本文选择乙草胺作为研究对象,通过研究乙草胺在沉积物和土壤上的吸附行为,探讨黑碳在不同环境介质中的吸附特征.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验仪器为垂直混合器(HS-3,宁波新芝),高速离心机(LG10-2.4A,北京医用离心机厂),旋转蒸发器(RE-52AA,上海亚荣生化仪器厂),气相色谱仪(HP6890,Agilent),DB-5毛细管气相色谱柱.

乙草胺标准样品购于AccuStandard Inc.,纯度为100%; CaCl_2 、 NaN_3 和正己烷等化学试剂均为分析纯.

实验用3种沉积物样品采自北京市北运河和潮白河两条河段,潮白河设两个断面,北运河设一个断面,每个断面取表层($0\sim 20\text{ cm}$)沉积物样品,每个断面平行取样3次.

实验用3种土壤分别采自某稻田、森林和山上,

所有土壤均为表层土壤(0~10 cm).

所有样品自然风干,混匀研磨,过 60 目筛,分别测定 pH、有机碳含量(f_{OC})以及粒度分布,预

处理后的子样参考 CTO-375 方法^[7,8]在 375 ℃下灼烧 24 h 后得到灼烧后的土壤样品(只含有黑碳),测定其有机碳含量,即为 f_{BC} ,结果列于表 1.

表 1 土壤和沉积物的理化特性

Tab. 1 Selected physical and chemical properties of soils and sediments

吸附剂	pH	$w/\%$			$f_{OC}/\%$	$f_{BC}/\%$	$(f_{BC}/f_{OC})/\%$
		砂土	粉砂	黏土			
沉积物 1 [#]	7.20	15.20	69.90	14.90	0.49	0.15	30
沉积物 2 [#]	6.80	26.70	62.90	10.40	0.34	0.20	59
沉积物 3 [#]	7.10	24.30	68.50	7.20	0.67	0.41	61
土壤 1 [#]	7.22	0	80.70	19.30	1.37	0.08	6
土壤 2 [#]	6.38	59.60	38.70	1.70	5.54	0.13	2
土壤 3 [#]	7.30	38.00	58.50	3.50	0.75	0.07	9

注:pH 采用土与水体积比 1:2.5 的方法得到;沉积物 1[#]、2[#]取自潮白河,3[#]取自北运河

1.2 实验方法

1.2.1 乙草胺溶液的配制 将乙草胺标样溶解在甲醇中,配制 1 000 mg·L⁻¹的储备液备用. 吸附前将其稀释成不同浓度.

1.2.2 乙草胺溶液的测定 上清液用 5 mL×2 正己烷萃取,旋转蒸发浓缩有机相,用正己烷定容至 5 mL. 采用气相色谱法测定. 测定条件:进样口温度 260 ℃;检测器温度 280 ℃;程序升温,不分流进样,进样量 1 μL;载气为氮气,流速 1 mL·min⁻¹.

1.2.3 吸附实验

(1)吸附动力学实验:称取一系列相同质量灼烧后土壤样品于 50 mL 带有聚四氟乙烯衬底的旋帽玻璃离心管中,用去离子化的蒸馏水配制成含有 0.01 mol·L⁻¹CaCl₂ 和 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 的溶液作为背景溶液. CaCl₂ 用以控制一定的离子强度,NaN₃ 作为生物抑制剂,以避免乙草胺的生物降解. 移入一定体积的乙草胺储备液,配制成初始浓度为 1.000 mg·L⁻¹乙草胺溶液,置于恒温振荡器中避光以 15 r/min 振荡,定时取样后以 2 500 r·min⁻¹离心 20 min,取上清液测定乙草胺浓度,直至浓度不再发生明显变化,测定平衡时间为 14 d.

(2)吸附平衡实验:吸附平衡实验在室温(20±1 ℃)下进行,采用批量平衡方法完成. 将乙草胺储备液用背景溶液稀释成 0.5~10.0 mg·L⁻¹系列溶液作为吸附质,沉积物、土壤和灼烧后样品作为吸附剂. 称取一定量沉积物、土壤和灼烧后样

品分别置于离心管中,加入系列已知浓度的乙草胺溶液,密封避光,放入垂直振荡器中以 15 r/min 振荡,沉积物和土壤样品平衡时间为 1 d,灼烧后样品平衡时间为 14 d. 平衡后混合溶液以 2 500 r·min⁻¹离心 20 min,分析上清液中乙草胺的浓度. 做平行实验和空白对照.

(3)回收率实验:在只加乙草胺,不加吸附剂的条件下,测得乙草胺的回收率为(105±1.96)% ($n=5$),证明分析方法可行. 吸附态的乙草胺可以通过质量平衡计算得到.

2 结果与讨论

2.1 吸附速率曲线

实验测定了乙草胺在灼烧后土壤样品上的吸附动力学曲线,吸附量随时间的变化如图 1 所示.

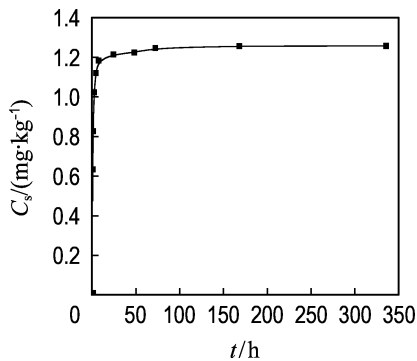


图 1 乙草胺在灼烧后土壤上的吸附速率曲线
Fig. 1 Sorption rate curve of acetochlor on combusted soil

图 1 显示乙草胺在灼烧后土壤样品上的吸附速率初始快,24 h 时吸附量为 $1.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,达到平衡吸附量(336 h 时)的 96.8%,之后,吸附速率逐渐降低.这可能由于在最初吸附阶段,乙草胺吸附作用主要发生在灼烧土壤的表面(黑碳),是一种有机物在溶解相上的分配吸附,一般不发生滞后现象,而吸附后期乙草胺可能进入黑碳的空隙填充相^[9],吸附速率比溶解相中扩散要慢很多.

采用一级动力学方程对初始快速吸附阶段实验数据拟合后的参数见表 2,从表中可以看出吸附速率符合一级动力学模型, R^2 在 0.95 以上.

表 2 动力学模型拟合参数

Tab. 2 Fitting values by kinetic model

吸附剂	初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$\ln(1 - q'/q^\infty) = -kt$		
		q^∞	k	R^2
灼烧后土壤	1.00	1.132	1.426	0.956

2.2 吸附等温线

吸附是化合物(吸附质)从气相或液相向固体表面浓集的一种物理化学过程.吸附质在两相间的分布用吸附等温线来描述,常用的吸附等温式主要有线性等温式、Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式.实验测定了乙草胺在沉积物、土壤和灼烧后土壤样品上的吸附等温线,表明采用 Freundlich 等温式进行描述较好,即

$$\lg C_s = \lg K_f + \frac{1}{n \lg C_e}$$

式中: C_s 为单位质量吸附剂吸附的乙草胺量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_e 为平衡溶液浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_f 为吸附平衡系数; $1/n$ 反映吸附的非线性程度.

乙草胺在沉积物、土壤和灼烧后土壤样品上的 Freundlich 吸附等温线如图 2~4 所示.

由图 2~4 求得乙草胺在 3 种吸附剂上的 Freundlich 吸附等温方程中的系数,结果见表 3.

采用 t 检验法,计算得到 R^2 单侧置信下限为 0.960($\alpha=0.05$).由表 3 可见,只有沉积物 1#、2# 的 R^2 不在置信区间里,证明采用 Freundlich 方程可以很好地描述乙草胺在沉积物、土壤和灼烧后土壤上的吸附等温线.

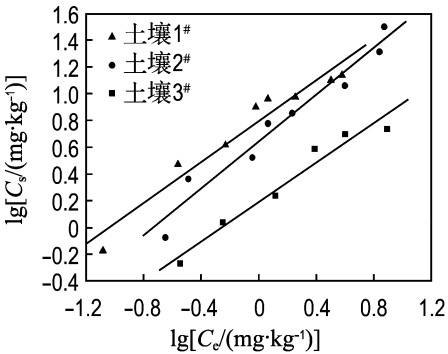


图 2 乙草胺在土壤样品上的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 2 Freundlich sorption isotherms of acetochlor on soils

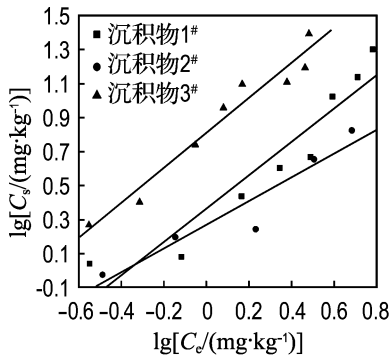


图 3 乙草胺在沉积物样品上的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 3 Freundlich sorption isotherms of acetochlor on sediments

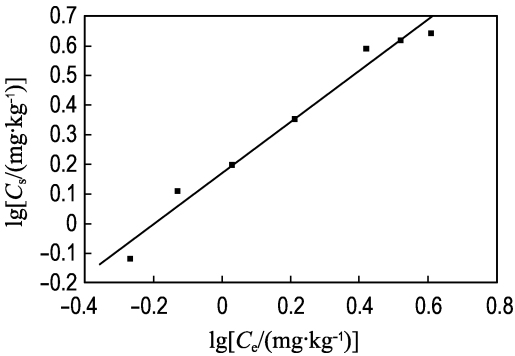


图 4 乙草胺在灼烧后土壤样品上的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 4 Freundlich sorption isotherm of acetochlor on combusted soil

表 3 乙草胺吸附等温线拟合参数

Tab. 3 Fitted parameters of sorption isotherms of acetochlor

吸附剂	固液比/(g·L ⁻¹)	1/ <i>n</i>	lg <i>K_f</i>	<i>R</i> ²
沉积物 1 [#]	200	0.900	0.359	0.945
沉积物 2 [#]	200	0.696	0.269	0.952
沉积物 3 [#]	200	1.028	0.809	0.976
灼烧后土壤	200	0.861	0.170	0.988
土壤 1 [#]	400	0.763	0.190	0.979
土壤 2 [#]	200	0.899	1.039	0.993
土壤 3 [#]	200	0.744	0.801	0.976

2.3 黑碳在乙草胺吸附中的作用

采用元素分析测得沉积物、土壤和灼烧样品的有机碳含量见表 1,将 Freundlich 方程拟合 3 种吸附剂的吸附等温线得到的 *K_f* 用有机碳含量标化,得到有机碳标准化分配系数 *K_{OC}*见表 4.

表 4 土壤、沉积物和灼烧样品的有机碳标准化分配系数

Tab. 4 *K_{OC}* on soils/sediments/combusted soil

吸附剂	<i>f_{OC}</i> /%	<i>f_{BC}</i> /%	<i>K_{OC}</i>	(<i>f_{BC}/f_{OC}</i>)/%
沉积物 1 [#]	0.49	0.15	469	30
沉积物 2 [#]	0.34	0.20	551	59
沉积物 3 [#]	0.67	0.41	960	61
土壤 1 [#]	1.37	0.08	191	6
土壤 2 [#]	5.54	0.13	195	2
土壤 3 [#]	0.75	0.07	164	9
灼烧后土壤		0.08	1 849	

由表 4 可见,当黑碳与有机碳相对含量(*f_{BC}/f_{OC}*)较低(0.02~0.09)时,黑碳含量变化对 *K_{OC}* 影响不大,证明黑碳对乙草胺的吸附起次要作用,主要受有机碳含量的影响;当 *f_{BC}/f_{OC}* 较高(0.30~0.61)时,黑碳对吸附起主导作用,黑碳相对含量越高,对 *K_{OC}* 影响越大.

表 4 数据还显示,与土壤相比,沉积物有机碳含量较低,黑碳含量较高;沉积物的 *K_{OC}* (469~960)明显大于土壤的 *K_{OC}* (164~195),而黑碳样品的 *K_{OC}* (1 849)则远高于沉积物和土壤的 *K_{OC}*;沉积物中黑碳含量均高于土壤中黑碳含量,且二者均为黑碳含量越高,*K_{OC}* 越大.

可见,污染物的吸附不仅与 *f_{BC}/f_{OC}* 有关,而且还受黑碳绝对含量的影响. 为了进一步说明问题,按照 Oen 等^[10] 的方法,将天然吸附剂对乙草

胺吸附体系中 *K_{OC}* 与 *f_{BC}* 之间的关系描述如图 5 所示.

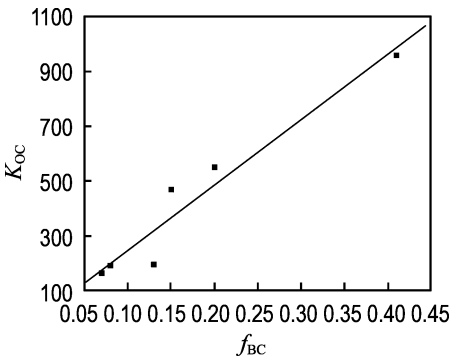


图 5 *f_{BC}* 与 *K_{OC}* 的相关性

Fig. 5 Correlation between *f_{BC}* and *K_{OC}*

拟合结果为 $y = 2\,390.407x + 7.329$, $R^2 = 0.967$. 可以看出,在黑碳绝对含量较高时(>0.15%),黑碳量增加 1 倍,吸附量也随之增加 1 倍左右.

3 结 论

(1)乙草胺在黑碳上的初始吸附符合一级动力学模型;Freundlich 等温式能较好地描述乙草胺在黑碳上的吸附等温线.

(2)当黑碳与有机碳相对含量(*f_{BC}/f_{OC}*)较低(0.02~0.09)时,非黑碳的有机碳对吸附起主要作用;当 *f_{BC}/f_{OC}* 较高(0.30~0.61)时,黑碳对吸附起主导作用,黑碳相对含量越高,对 *K_{OC}* 影响越大.

(3)建立了天然吸附剂对乙草胺吸附体系中 *K_{OC}* 与 *f_{BC}* 之间的关系模型,拟合结果显示在黑碳的绝对含量较高时(>0.15%),黑碳量增加 1 倍,吸附量也相应增加 1 倍左右.

参考文献:

[1] HEDGES J. The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments [J]. **Organic Geochemistry**, 2000, **31**(10):945-958

[2] CHIOU C T, PETERS L J, FRIED V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds [J]. **Science**, 1979, **206**:831-832

- [3] RAN Y, HUANG H, RAO P S C, *et al.* The roles of condensed organic matters in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by peat and sediments [J]. **Journal of Environmental Quality**, 2002, **31**(6):1953-1962
- [4] CHIOU C T, KILE D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations [J]. **Environmental Science & Technology**, 1998, **32**(3): 338-343
- [5] RAHEL C B, THOMAS H, GERARD C. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil [J]. **Chemosphere**, 2008, **73**(11):1805-1810
- [6] LIU P, ZHU D, ZHANG H, *et al.* Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of Eastern China [J]. **Environmental Pollution**, 2008, **156**(3):1053-1060
- [7] JONKER M T O, KOELMANS A A. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment; mechanistic considerations [J]. **Environmental Science & Technology**, 2002, **36**(17): 3725-3734
- [8] ACCARDI-DEY A, GSCHWEND P M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments [J]. **Environmental Science & Technology**, 2002, **36**(1):21-29
- [9] LIAVIAN K. Modeling of single-step and multistep adsorption isotherms of organic pesticides on soil [J]. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, 2002, **50**(25): 7326-7331
- [10] OEN A M P, CORNELISSEN G, BREEDVELD G D. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments [J]. **Environmental Pollution**, 2006, **141**(2):370-380

Effect of black carbon on acetochlor sorption in soils and sediments

ZHANG Yao-bin*, LIU Jian-qiu, ZHAO Ya-zhi, QUAN Xie

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Black carbon (BC), ubiquitous in environment, plays an important role in the fate of persistent organic substances. Sorption of acetochlor on BC in soils and sediments was investigated. The results show that initial sorption on BC is well fitted to the first order model. At the extent of low ratio of BC to organic carbon ($f_{BC}/f_{OC} = 0.02-0.09$), organic carbon rather than BC is dominant in sorption of acetochlor. However, when f_{BC}/f_{OC} is up to 0.30-0.61, BC has more influence on sorption of the target contaminant. The greater effect on K_{OC} is observed at higher content of BC. A model describing the relationship between K_{OC} and f_{BC} is established to predict the capability of acetochlor sorption on natural sorbent under various BC contents.

Key words: acetochlor; black carbon; soil; sediment; sorption