

土壤柱液相色谱多级吸附法测定污染物的土壤有机碳吸附常数

马立新, 陈吉平, 倪余文, 梁鑫淼

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116012)

摘要 :建立了利用土壤柱液相色谱多级吸附测定污染物的土壤有机碳吸附常数(K_{OC})的新方法。用这种方法通过一次实验就可获得多个不同浓度的样品在土壤中的吸附量,从而通过吸附等温线计算出 K_{OC} 。用该法测定的戊唑醇、保棉磷、敌草隆、莠去津、扑草净、苯酚、萘在欧洲3[#]标准土壤中的 $\log K_{OC}$ 分别为2.70, 2.87, 2.47, 2.26, 3.09, 1.51和2.77,与文献值基本一致。

关键词 :土壤柱液相色谱;多级吸附;土壤有机碳吸附常数(K_{OC});有机污染物

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2004)05-0555-03

Determination of Soil Organic Carbon Adsorption Coefficients of Pollutants Using Soil Column Liquid Chromatography with Stepwise Adsorption

MA Lixin, CHEN Jiping, NI Yuwen, LIANG Xinmiao

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116012, China)

Abstract : A novel method for the determination of soil organic carbon adsorption coefficients (K_{OC}) of pollutants was established using soil column liquid chromatography with stepwise adsorption. With this method the adsorption amount of samples at various concentrations on soil can be obtained in a single experiment. The values of K_{OC} can be calculated through adsorption isotherms. The soil column can be used without change or desorption throughout the whole experiment. This method leads to a shorter experimental duration, simplified experimental procedure and experimental error reduction. The values of $\log K_{OC}$ for tebuconazole, azinphos-methyl, diuron, atrazine, prometryn, phenol and naphthalene on the European reference soil of 3[#] were measured to be 2.70, 2.87, 2.47, 2.26, 3.09, 1.51 and 2.77, respectively, which are consistent with the values reported in the literature.

Key words : soil column liquid chromatography; stepwise adsorption; soil organic carbon adsorption coefficients (K_{OC}); organic pollutants

有机污染物对地下水源及土壤等的污染已成为当前世界各国污染防治与环境保护的焦点问题,并引起了国内外广大学者的广泛重视^[1-4],而有机污染物在土壤中的有机碳吸附常数(K_{OC})表征了污染物在土壤中的迁移转化性,是预测有机污染物在环境中归宿的数学模型中必不可少的关键参数,也是污染物对环境及生物潜在危害性风险评估中的一个重要指标。目前,应用最为广泛的测定有机污染物在土壤中的 K_{OC} 的方法是批量平衡法和柱法。但由于批量平衡法在平衡振荡、离心分离后,还要进行溶剂萃取、浓缩等处理,才能用色谱法测定含量,因此

操作步骤多,实验时间长,一般需要4~48 h^[5]。柱法因需要控制20 mL/d的淋洗速度,实验时间更长,往往需要数天甚至数十天的时间。许峰等^[6]和王伟敏等^[7]在柱法的基础上,利用土壤柱液相色谱法测定污染物的土壤有机碳吸附常数。该方法把土壤柱淋洗法及液相色谱法融合在一起,兼有两种方法的优点。本文利用土壤柱液相色谱多级吸附法测定戊唑醇等7种有机污染物的 K_{OC} ,与其他方法相比,该法更接近自然条件,不需要传统的批量平衡法和柱法的后处理过程,从而避免了溶剂萃取、浓缩等操作所带来的实验误差,提高了实验的准确度。

收稿日期 2003-10-14

作者简介:马立新,女,高级工程师,硕士。

通讯联系人:梁鑫淼,男,研究员,博士生导师, Tel (0411)83699015, E-mail liangxm@dicp.ac.cn.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20277036, No. 20377038)。

在同一根土壤柱上连续吸附,中间不需要进行样品的脱附。过去测定有机污染物在土壤中的吸附/脱附等温线需要几次实验,而采用该法只需一次实验就能完成,从而大大缩短了实验时间。该法不失为一种快速而又准确的 K_{OC} 测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪:由两台 515 型泵(Waters Associates, Milford, MA)、一台 Waters UV486 检测器、一个 Rheodyne(Berkeley, CA)7725i 进样阀,一台 AT-130 柱箱加热器(Tianjin Autoscience Co., Tianjin, China)和一个 DL800 工作站(大连化学物理研究所)组成。

实验所用土壤为 3# 欧洲标准土壤,其组成为:有机碳 3.45%,粘粒 17%,粉粒 36.8%,砂粒 4.64%; pH 为 5.8。土壤柱:规格为 5 cm × 0.5 cm i. d., 内装 60~80 目实验用的土壤。

有机污染物:戊唑醇、保棉磷、莠去津和扑草净,购自德国 Bayer 公司;敌草隆购自鹤岗农药厂;萘、苯酚均为分析纯试剂。

1.2 实验方法与条件

实验所采用的检测波长:戊唑醇 222 nm;保棉磷 225 nm;敌草隆 250 nm;莠去津 265 nm;扑草净 222 nm;苯酚 215 nm;萘 274 nm。温度:30 °C;色谱柱流速 0.2 mL/min。

本实验采用土壤柱液相色谱多级吸附方法测 K_{OC} ,土壤柱多级吸附先从最低浓度开始做起。以样品溶液作为流动相,以 0.2 mL/min 的流速流过土壤柱,当土壤柱流出液的相对浓度 $C/C_e = 1$ 时(其中 C 为流出液中有机污染物的质量浓度, C_e 为其初始浓度),可以认为样品在土壤中的吸附达到了平衡。吸附达到平衡后,不需要进行样品的脱附,直接进行下一个较高浓度的吸附实验。实验所用的样品溶液及其质量浓度见表 1。样品在液相色谱土壤柱上的多级吸附谱图可以用图 1 表示。

表 1 实验所用有机污染物及其质量浓度

Table 1 Organic pollutants and their mass concentrations used in the experiment

Compound	C_e (Compound)/(mg/L)					
Tebuconazole	5	10	15	20	25	
Azinphos-methyl	5	10	15	20	25	30
Diuron	5	10	15	20	25	30
Atrazine	5	10	15	20	25	30
Prometryn	1	2.5	5	10	20	
Phenol	10	20	30	40	50	60
Naphthalene	2	4	6	8	10	

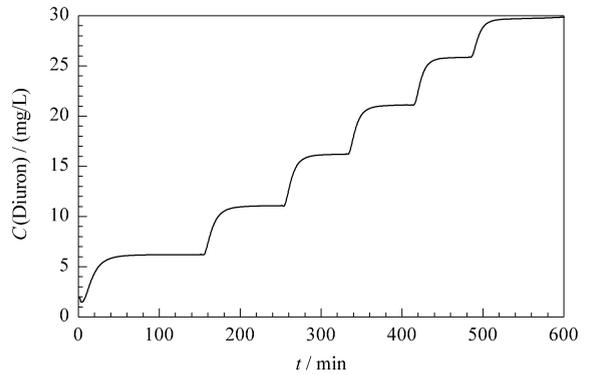


图 1 土壤柱液相色谱多级吸附谱图

Fig.1 The breakthrough curve (BTC) of stepwise adsorption for diuron on a soil column

2 结果与讨论

图 2 是样品在土壤柱中第 i 级吸附过程的突破曲线(其中, $i = 1, 2, 3, \dots$),该图中 t_0 为色谱系统的死时间,阴影部分的面积 A_i 为第 i 级吸附所增加的吸附量。

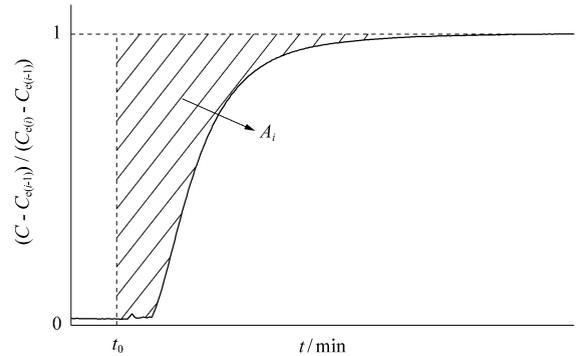


图 2 第 i 级吸附增加的吸附量计算示意图

Fig.2 Schematic illustration of calculated adsorption amount contributed from i th step

$$A_i = t \cdot v - t_0 \cdot v - \int_0^t C^* \cdot v \cdot dt \quad (1)$$

$$C^* = (C - C_{e(i-1)}) / (C_{e(i)} - C_{e(i-1)}) \quad (2)$$

式中 t 为吸附时间(min), v 为色谱流动相的流速(mL/min), C 为土壤柱流出液中有机物的质量浓度(mg/L), $C_{e(i)}$ 为第 i 级吸附中有机物水溶液的初始质量浓度(mg/L), $C_{e(i-1)}$ 为第 $i-1$ 级吸附中有机物水溶液的初始质量浓度(mg/L)。

第 i 级溶液吸附平衡时有机物在土壤中的浓度($C_{s(i)}$, $\mu\text{g/g}$)的计算公式为:

$$C_{s(i)} = A_1 \cdot C_{e(1)} / W + A_2 \cdot (C_{e(2)} - C_{e(1)}) / W + \dots + A_i \cdot (C_{e(i)} - C_{e(i-1)}) / W \quad (3)$$

式中 A_1 为第一级吸附突破曲线阴影部分的面积, A_2 为第二级吸附突破曲线阴影部分的面积, A_i 为

第 i 级吸附突破曲线阴影部分的面积, W (g) 是填装在土壤柱内的土壤质量。

根据公式 (1)、(2) 和 (3) 可以计算出每个初始浓度下达到吸附平衡后样品在土壤中的浓度, 从而得到扑草净、保棉磷、敌草隆、莠去津、苯酚、萘、戊唑醇在土壤柱中的吸附等温线如图 3, 每个样品的吸附等温线至少包含了 5 至 6 个浓度点。

有机物在土壤中的吸附等温线是非线性的, 通

常用 Freundlich 方程来描述:

$$C_s = K_f \times C_e^{1/n} \quad (4)$$

式 (4) 中 K_f 为有机物的土壤吸附常数, $1/n$ 为指数项常数。

$$K_{OC} = K_f / f_{OC} \quad (5)$$

式 (5) 中 f_{OC} 是土壤中的有机碳含量。

根据公式 (4)、(5) 计算的实验结果列于表 2。

表 2 实验测定的有机污染物的土壤吸附常数 K_f 、有机碳吸附常数 K_{OC} 及文献中报道的 K_{OC} 值

Table 2 The soil adsorption coefficients (K_f), soil organic carbon adsorption coefficients (K_{OC}) obtained from the experiment and K_{OC} reported in literature

Compound	K_f	$1/n$	r	$\log K_{OC}$	$\log K_{OC}^{[7]}$	$\log K_{OC}^{[8]}$	$\log K_{OC}^{[9]}$
Tebuconazole	17.231	0.997 1	0.996 3	2.70	3.12	3.01	
Azinphos-methyl	25.474	0.798 6	0.999 1	2.87	2.87	2.95	2.28
Diuron	10.337	0.817 7	0.999 4	2.47	2.67		2.40
Atrazine	6.223	0.755 8	0.997 8	2.26	2.19	1.81	2.24
Prometryn	42.141	0.789 5	0.926 1	3.09			2.85
Phenol	1.107	0.845 8	0.999 4	1.51			1.43
Naphthalene	20.179	0.784 6	0.998 1	2.77			3.11

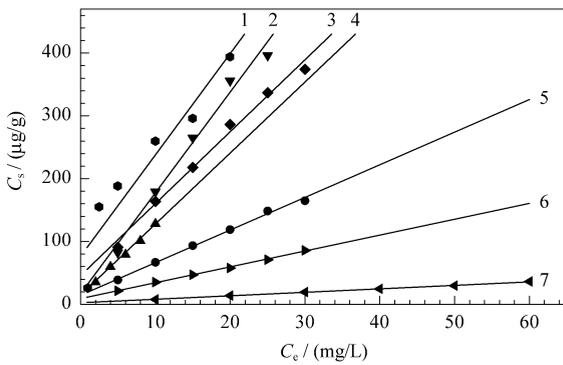


图 3 有机污染物的吸附等温线

Fig. 3 The adsorption isotherms of organic pollutants

1. prometryn; 2. tebuconazole; 3. azinphos-methyl; 4. naphthalene; 5. diuron; 6. atrazine; 7. phenol.

实验结果表明, 用土壤柱液相色谱多级吸附方法所测定的戊唑醇、保棉磷、敌草隆、莠去津、扑草净、苯酚和萘的 K_{OC} 值与文献值基本一致。尽管以土壤的有机碳为基准表示吸附常数, 可大大减少由于不同土壤、沉积物而引起的吸附系数的变化, 但土壤的其他特性如粘土含量、表面积、阳离子交换容量、pH 等, 以及有机物的性质和测试方法的差别, 都会造成 K_{OC} 测定值之间的差异。

3 结论

土壤柱液相色谱多级吸附法完全可用于有机污染物在土壤中的有机碳吸附常数的测定。由于该法

更接近自然条件, 避免了传统方法中后处理过程所带来的实验误差和有机污染物的降解, 这几种化合物的吸附等温线的线性回归系数大多在 0.99 以上, 说明其在土壤中的吸附较好地符合 Freundlich 方程。与传统的批量平衡法和柱法相比, 该法具有明显的优势, 如操作步骤简单、方便、能在线测定、快速、准确等, 具有广泛的实际应用价值。

参考文献:

[1] Dai Shugui, Liu Guangliang, Qian Yun, Sun Yubao. Soil and Environmental Sciences (戴树桂, 刘广良, 钱芸, 孙玉宝. 土壤与环境), 2001, 10(1): 1

[2] Chen W, Wagenet R J. Environ Sci Technol, 1995, 29: 2725

[3] Xue Qiang, Liang Bing, Liu Xiaoli. Soil and Environmental Sciences (薛强, 梁冰, 刘晓丽. 土壤与环境), 2002, 11(1): 90

[4] Liu Weiping, Ji Jin. China Environmental Science (刘维屏, 季瑾. 中国环境科学), 1996, 16(1): 25

[5] OECD. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Proposal for Updating Guideline 106 Adsorption/Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris: OECD, 1996

[6] Xu F, Liang X M, Su F, Zhang Q, Lin B C, Wu W Z, Yediler A, Kettrup A. Chemosphere, 1999, 39(5): 787

[7] Wang Weimin, Liang Xinmiao, Zhang Qing. Chinese Chemical Letters, 2001, 12(3): 261

[8] Kordel W, Stutte J, Kotthoff G. Chemosphere, 1993, 27(12): 2341

[9] Sabljic A, Gusten H, Verhaar H, Hermens J. Chemosphere, 1995, 31(11-12): 4489