

舒月红, 黄小仁, 贾晓珊. 2006. 共存污染物对 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB 膨润土上吸附的影响 [J]. 环境科学学报, 26(4): 613 - 619

Shu Y H, Huang X R, Jia X S. 2006. Influences of co-existing contaminants on the sorption of 1, 2, 4-trichlorobenzene by CTMAB-bentonite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(4): 613 - 619

# 共存污染物对 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB 膨润土上吸附的影响

舒月红, 黄小仁, 贾晓珊\*

中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275

收稿日期: 2005-08-17 修回日期: 2006-02-17 录用日期: 2006-02-20

**摘要:** 基于污染物分子本身的特性, 实验研究了 2 种典型的有机污染物——1, 4-二氯苯和苯胺对 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB 膨润土上吸附的影响. 分别用 CTMAB 膨润土和预负载了共溶质 1, 4-二氯苯和苯胺的 CTMAB 膨润土对 1, 2, 4-三氯苯进行了等温吸附和动力学实验. 结果表明, 当固定共溶质初始浓度时, 对于以上 2 种吸附体系, 在主溶质浓度较低时, 非极性共溶质 1, 4-二氯苯对 1, 2, 4-三氯苯的吸附有抑制作用, 浓度较高时抑制作用逐渐消失. 而对于极性共溶质苯胺来说, 则是在混合吸附体系中与 1, 4-二氯苯对 1, 2, 4-三氯苯吸附等温线的影响一致, 而对于预负载体系, 苯胺则在整个浓度范围内促进 1, 2, 4-三氯苯的吸附. 对于改变共溶质初始浓度的混合吸附体系, 随着共溶质浓度的逐渐增大, 1, 4-二氯苯对 1, 2, 4-三氯苯的抑制作用逐渐增强, 最终达到稳定; 苯胺则是在较低浓度时抑制 1, 2, 4-三氯苯的吸附, 随后抑制作用逐渐减小, 最后甚至促进了 1, 2, 4-三氯苯的吸附. 在竞争吸附动力学实验中, 除了预负载苯胺的体系中共溶质不影响 1, 2, 4-三氯苯吸附速率外, 对于其它竞争吸附体系, 1, 2, 4-三氯苯的吸附速率都有所下降.

**关键词:** 1, 2, 4-三氯苯; 1, 4-二氯苯; 苯胺; CTMAB 膨润土; 吸附

文章编号: 0253-2468(2006)04-0613-07 中图分类号: X131.3 文献标识码: A

## Influences of co-existing contaminants on the sorption of 1, 2, 4-trichlorobenzene by CTMAB-bentonite

SHU Yuehong, HUANG Xiaoren, JIA Xiaoshan

School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275

Received 17 August 2005; received in revised form 17 February 2006; accepted 20 February 2006

**Abstract:** Based on the properties of organic contaminants, two representative compounds, 1, 4-dichlorobenzene (DCB) and aniline, were chosen to study the influences of them on 1, 2, 4-trichlorobenzene (TCB) sorption by CTMAB-bentonite. Both isotherm and kinetics tests of TCB were conducted using fresh CTMAB-bentonite and CTMAB-bentonite preloaded with the representative compounds. In isotherm tests, the results showed that for both fresh and preloaded CTMAB-bentonites, DCB depressed TCB sorption in the lowest residual solution phase concentration ranges of that target solute investigated, while the suppression effect disappeared in its higher residual solution ranges. Aniline showed the same influence as DCB did on TCB sorption by fresh CTMAB-bentonite in isotherm tests. While, aniline enhanced the sorption capacity of TCB in the whole residual solution ranges of TCB in the preloading system. For fresh CTMAB-bentonite system, when co-contaminants concentrations were changed, aniline and DCB decreased TCB sorption at lower co-contaminants concentrations, whereas at the higher co-contaminants concentrations, the competition effect leveled off for DCB, while the TCB sorption was even enhanced for aniline. In kinetics tests, TCB sorption rate was lowered in all bi-solutes systems, except for CTMAB-bentonite preloaded with aniline, which had no influence on TCB sorption rate at all.

**Keywords:** 1, 2, 4-trichlorobenzene; 1, 4-dichlorobenzene; aniline; CTMAB-bentonite; sorption

自从发现土壤和沉积物对非离子型有机化合物非线性吸附的现象以来, 人们对有机污染物在土壤和沉积物上竞争吸附效应的研究也日益增多 (Xing *et al*, 1996; Xing *et al*, 1998; Li *et al*,

基金项目: “985 工程”二期项目 (No. 2005-90004-317200); 中山大学重点资助项目 (No. 32000-3253282)

Supported by the second part of Project 985 (No. 2005-90004-317200); key sustentation project of Sun Yat-sen University (No. 32000-3253282)

作者简介: 舒月红 (1972—), 女, 博士生, E-mail: shonger@sohu.com; \*通讯作者 (责任作者), E-mail: eesjxs@mail.sysu.edu.cn

**Biography:** SHU Yuehong (1972—), female, Ph. D. candidate; E-mail: shonger@sohu.com; \* Corresponding author, E-mail: eesjxs@mail.sysu.edu.cn

2003; Weber Jr *et al*, 2002; 姜保锋等, 2004; 陶庆会等, 2004). 有机膨润土在水处理和环境修复中应用广泛 (Zhu *et al*, 1997; Smith *et al*, 1990; Lee *et al*, 1989; Nye *et al*, 1994; 舒月红等, 2005). 目前, 对有机膨润土吸附有机物的研究主要集中在单组分吸附规律、性能、机理及影响因素方面, 对共存有机污染物在有机膨润土上竞争吸附的研究却很少. 但实际水处理或者受污染的水环境体系中, 有机物的成分十分复杂, 它们在同时被有机膨润土吸附时, 既可能产生竞争吸附, 同时相互之间有可能产生其它作用, 从而使多组分共存时的吸附规律与单组分时出现很大的不同. 因此, 研究有机膨润土在多污染物复杂体系中的吸附作用及其机理具有重要的参考价值.

Dentel等 (1998)研究了大分子丹宁酸对 1, 2, 4-三氯苯在有机膨润土上吸附的影响, 发现 1, 2, 4-三氯苯在有机膨润土上的吸附基本不受丹宁酸的影响, 他们认为这是由于两者在有机膨润土上的吸附机制不同的缘故. Lee等 (2002)通过对  $Pb^{2+}$  和氯苯在 HD TMA 膨润土中竞争吸附的研究, 并未发现两者之间存在竞争现象, 他们同样也认为这是  $Pb^{2+}$  和氯苯在 HD TMA 膨润土中的吸附机制不同造成的. 沈学优等 (2004)研究了  $Pb^{2+}$  对 *p*-硝基苯酚在 CTMAB 膨润土和 TAMB 膨润土中吸附的影响及机理, 他们发现, 溶液中共存  $Pb^{2+}$  会延缓 *p*-硝基苯酚在有机膨润土上的吸附速率;  $Pb^{2+}$  与 *p*-硝基苯酚产生竞争吸附, 竞争作用的大小与溶液中 *p*-硝基苯酚和  $Pb^{2+}$  的浓度比 *c* 以及有机膨润土对污染物的吸附机制有关.

纵观国内外研究, 仍缺乏对有机膨润土在多种有机污染物复杂体系中吸附机理的深入了解, 尤其缺乏关于不同极性有机污染物之间的竞争吸附的研究, 因此, 本文试图研究不同极性的 3 种具有代表性的有机污染物 1, 2, 4-三氯苯 (TCB)、1, 4-二氯苯 (DCB) 和苯胺在水-有机膨润土体系的竞争吸附作用及其机理.

1, 2, 4-三氯苯 (TCB)、1, 4-二氯苯 (DCB) 和苯胺都是人工合成的有机化合物, 也是普通土壤和水体中典型的污染物质. 1, 2, 4-三氯苯和 1, 4-二氯苯通常被认为是非极性或者是憎水性的有机物, 在水中的溶解度分别为  $30.1$  和  $73.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 辛醇-水分配系数分别为  $1.15 \times 10^4$  和  $2.82 \times 10^3$  (王连生, 2003). 两者分子中的氯原子因为体积较大且缺乏

氢键能力, 大大抑制了极性 C—Cl 键的亲水性能, 从而使 1, 2, 4-三氯苯和 1, 4-二氯苯具有憎水性. 相反, 苯胺因其氨基具有氢键能力通常被看作是极性或亲水性物质, 其溶解度为  $3.38 \times 10^4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 辛醇-水分配系数为  $8.9$  (王连生, 2004).

本研究旨在探讨共存污染物 1, 4-二氯苯和苯胺对 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB 膨润土上吸附的影响及其竞争吸附机制. 在此, 1, 4-二氯苯和苯胺分别代表共存污染物的 2 个极端性质: 非极性和极性. 本研究从以下 4 个方面进行实验探讨: (1) 研究包括低浓度范围在内的几种污染物的单溶质吸附等温线的特征; (2) 比较共存污染物在 CTMAB 膨润土和预负载了 1, 4-二氯苯和苯胺的 CTMAB 膨润土体系中对 1, 2, 4-三氯苯吸附等温线的影响; (3) 固定 1, 2, 4-三氯苯的浓度, 弄清共溶质初始浓度改变时对 1, 2, 4-三氯苯分配系数的影响. (4) 实验研究共溶质对 1, 2, 4-三氯苯吸附动力学的影响.

## 1 实验部分 (Experiments)

### 1.1 实验材料与仪器

吸附实验所用原土为钠基膨润土, 每 100g 钠基膨润土的阳离子交换量 (CEC) 为  $87.5 \text{ mmol}$ . 1, 2, 4-三氯苯、1, 4-二氯苯、苯胺、溴化十六烷基三甲铵 (CTMAB)、NaCl、正己烷、甲醇等化学试剂均为分析纯. 1, 2, 4-三氯苯、1, 4-二氯苯的标准曲线则用色谱纯测定.

主要仪器有气相色谱仪 (HP 6890 plus)、HP 5 色谱柱 ( $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ )、722 型分光光度计、恒温培养振荡器 (ZHWY 200B)、低速离心机 (TDL-40B).

### 1.2 CTMAB 膨润土的制备

将干燥、过 100 目的膨润土原土 40 g 加入到 200 mL CTMAB 溶液中, 使溶液中含有相当于膨润土原土 CEC 的 CTMAB, 在室温下搅拌 24 h, 产物经真空过滤后, 用去离子水洗涤至 (用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  溶液检测) 检验不到滤液中有  $\text{Br}^-$  存在为止. 将滤干后的有机膨润土在  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  下烘干, 再在  $105^\circ\text{C}$  左右活化 1 h, 研磨后过 100 目筛, 即制成实验所用的 CTMAB 膨润土.

### 1.3 1, 4-二氯苯和苯胺在 CTMAB 膨润土上的预负载

在装有 5 g CTMAB 膨润土的玻璃样品瓶中, 分别加入 100 mL 不同初始浓度的 1, 4-二氯苯和苯

胺,其中 1,4-二氯苯的初始浓度分别为 10、20、30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,苯胺的初始浓度分别为 50、200、500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;在 25 °C 下恒温振荡 1 h,然后在 3500  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,测定上清液中溶质的浓度,以确定 CTMAB 膨润土中预负载 1,4-二氯苯和苯胺的量,沉淀物自然风干后备用.实验中,预负载 DCB 1~3 以及预负载苯胺 1~3 分别表示预负载了共溶质的吸附体系,序号由 1~3 分别表示 CTMAB 膨润土中预负载的 DCB 的量分别为 0.188、0.360、0.534  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;预负载苯胺的量分别为 0.291、2.297 和 5.978  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 1.4 竞争吸附实验

在 1,2,4-三氯苯和 1,4-二氯苯贮备液的配制过程中加入少量甲醇以增加溶解度(体积比不超过 2%),然后根据需要取 0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液将贮备液稀释成 1~25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度作为吸附液.每次所用吸附液均为新鲜配制.苯胺溶液直接用 0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液配制.

25 °C 条件下的竞争吸附实验采用批量平衡法进行(舒月红等,2005).称取 0.2 g CTMAB 膨润土或预负载了 1,4-二氯苯或苯胺的 CTMAB 膨润土于 20 mL 样品瓶,准确加入一定浓度的 1 种或 2 种吸附液,立即盖上内衬聚四氟乙烯的胶塞,并用铝盖密封;于 150  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的摇床内在 25 °C 下恒温振荡(150  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) (平衡吸附实验中振荡时间为 1 h,动力学实验中取样时间间隔为 1 min~2 h)后,取出于 3500  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min,测定上清液中有有机物的残留量.所有吸附实验和空白实验均重复 2 次.

在共溶质对 1,2,4-三氯苯吸附等温线的影响实验中,对于混合吸附体系实验中,1,4-二氯苯初始浓度为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,苯胺的初始浓度为 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .对于预负载了共溶质 1,4-二氯苯和苯胺的吸附体系,同时加入与预负载实验结束时上清液中相同残留浓度的 1,4-二氯苯和苯胺.

在共溶质吸附对 1,2,4-三氯苯吸附系数的影响实验中,固定主溶质 1,2,4-三氯苯的浓度为 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,共溶质 1,4-二氯苯和苯胺浓度分别为 2~50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 5~1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

在共溶质吸附对 1,2,4-三氯苯吸附动力学的影响实验中,对于所有吸附体系,1,2,4-三氯苯的初始浓度都为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;对于混合吸附体系,1,4-二氯苯和苯胺的初始浓度分别为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;而对于预负载了共溶质的吸附体系,采用 1,4-二氯苯和苯胺的预负载量分别为 0.360 和 2.297  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CTMAB 膨润土,同时加入与预负载实验结束时体系上清液中相同浓度 1,4-二氯苯或苯胺溶液.

1,2,4-三氯苯和 1,4-二氯苯用正己烷萃取、无水硫酸钠干燥后,气相色谱测定其浓度.苯胺用盐酸萘乙二胺分光光度法测定,测定波长为 545 nm,检测限为 0.03  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 1.5 数据统计方法及软件

用 Origin 6.1 进行吸附等温线和动力学曲线的线性与非线性拟合以及相伴概率计算等统计分析.

## 2 结果 (Results)

### 2.1 单溶质吸附等温线

图 1 是在 25 °C 下,1,2,4-三氯苯、1,4-二氯苯和苯胺在 CTMAB 膨润土上的单溶质吸附等温线.由图 1 可以看出,在所有情况下,1,2,4-三氯苯、1,4-二氯苯和苯胺的吸附等温线分别在 0~0.42  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、0~0.05  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0~34.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的较低平衡浓度时呈现非线性形状,而在平衡浓度较高时呈现明显的线性形状.在整个浓度范围内吸附等温线的形状与任何传统的吸附等温线都不完全相同,出现了非线性现象.这种情况与 Chiu 等(1998)的研究中,几种极性化合物苯酚、3,5-二氯苯酚、灭草隆等和非极性化合物二溴化乙烯、三氯乙烯、林丹

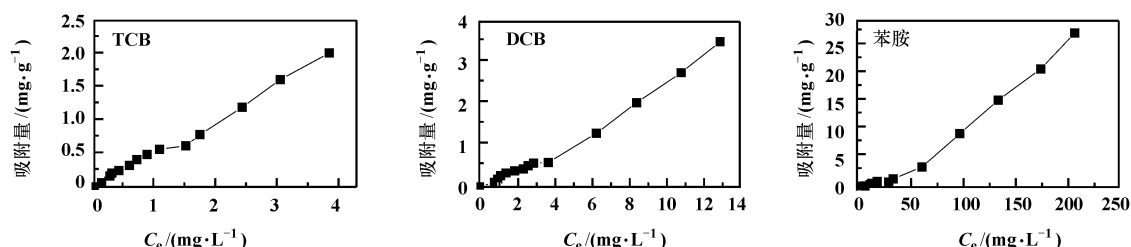


图 1 TCB、DCB 和苯胺在 CTMAB 膨润土上的单溶质吸附等温线

Fig. 1 Single-solute isotherms: TCB, DCB and aniline on CTMAB-bentonite

等在土壤样品上的吸附现象类似. 单溶质吸附体系中, 上述 3 种溶质的 Freundlich 吸附等温式参数  $n$  和  $K_f$  列于表 1 中. 很明显, 3 者的  $K_f$  值由大到小的顺序为 1, 2, 4-三氯苯 > 1, 4-二氯苯 > 苯胺, 说明

1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB 膨润土上的吸附能力强于后两者, 这与它们的辛醇-水分配系数的大小变化顺序是一致的. 另外, 从表 1 可以看出, 苯胺的非线性程度要明显大于 1, 2, 4-三氯苯和 1, 4-二氯苯.

表 1 有机物吸附等温线的 Freundlich 模型参数

Table 1 Freundlich parameters for organic compounds sorption isotherms

吸附质	$K_f$	$n$	$R^2$	$N$	$p$
TCB	0.553	0.873	0.988	26	<0.0001
TCB+DCB	0.508	0.952	0.991	26	<0.0001
TCB+苯胺	0.455	1.032	0.993	26	<0.0001
DCB	0.183	1.114	0.987	26	<0.0001
苯胺	0.020	1.316	0.984	24	<0.0001

注: 表中数据均为未经处理的 CTMAB 膨润土体系; Freundlich 等温线方程:  $q_e = K_f C_e^n$ ;  $K_f$  的单位:  $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n}$ ;  $N$  为样本数

### 2.2.1 共溶质对 1, 2, 4-三氯苯吸附等温线的影响

分别考察了 CTMAB 膨润土和预负载了不同浓度 1, 4-二氯苯的 CTMAB 膨润土体系中, 1, 4-二氯苯对 1, 2, 4-三氯苯吸附等温线的影响. 对以上 2 种吸附体系中的竞争吸附等温线与 1, 2, 4-三氯苯单溶质吸附等温线进行了比较, 其结果见图 2a. 结果表明, 对于以上 2 种吸附体系, 在 1, 2, 4-三氯苯平衡浓度较低时, 1, 4-二氯苯对 1, 2, 4-三氯苯的吸附都有竞争现象, 而在平衡浓度增大时, 竞争现象逐渐消失; 2 种吸附体系中, 1, 4-二氯苯对 1, 2, 4-三氯苯的竞争情况并无明显差异, 这说明 1, 4-二氯苯在 CTMAB-膨润土上的吸附是可逆的 (Liet al., 2003).

用苯胺代替 1, 4-二氯苯进行相似的竞争吸附实验. 图 2b 是苯胺存在时 CTMAB 膨润土及预负载苯胺的 CTMAB 膨润土对 1, 2, 4-三氯苯的吸附等温线. 结果表明, 对于没有预负载苯胺的 CTMAB 膨润土吸附体系, 在平衡浓度较低时, 苯胺降低了 1, 2, 4-三氯苯的吸附量, 也就是说两者存在着竞争现象; 而在较高 1, 2, 4-三氯苯平衡浓度时, 竞争现象逐渐消失, 这一现象与 1, 4-二氯苯作为共溶质时的情况相似. 而对于预负载苯胺的 CTMAB 膨润土来说, 在整个实验浓度范围内, 苯胺对 1, 2, 4-三氯苯的吸附均有促进作用, 并且 CTMAB 膨润土中苯胺的预负载量越大, 对 1, 2, 4-三氯苯吸附的促进能力越强, 说明苯胺在 CTMAB 膨润土的吸附是不可逆性的 (Liet al., 2003).

另外, 由表 1 中的 Freundlich 参数可以看出, 共溶质条件下 1, 2, 4-三氯苯吸附等温线的线性程度比单溶质明显. 这与 Chiu (1998)、Weber (2002) 和

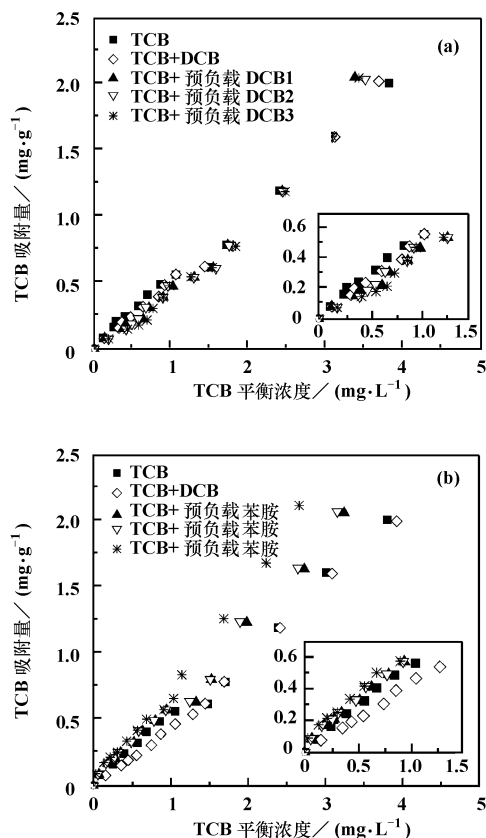


图 2 共溶质 DCB 和苯胺对 TCB 吸附等温线的影响

Fig. 2 Influences of cosolutes DCB and aniline on isotherms of TCB

Xia (2000) 等报道的极性或非极性双溶质在沉积物和土壤等自然吸附剂上的吸附情况类似.

2.2.2 共溶质吸附对 1, 2, 4-三氯苯吸附系数的影响 图 3 是共溶质 1, 4-二氯苯和苯胺对 1, 2, 4-三氯苯在未经处理的 CTMAB 膨润土中吸附系数的影响

(此处的吸附系数均为单个实验点的固-水分配系数)。图中  $K_d$  为相对吸附系数,指的是共溶质存在下 1,2,4-三氯苯吸附系数与无共溶质存在时吸附系数的比值。由图 3 可以看出,1,4-二氯苯对 1,2,4-三氯苯的吸附有抑制作用,且随着 1,4-二氯苯初始浓度的升高抑制作用渐渐增强,这一现象在 1,4-二氯苯低浓度时很明显;而当 1,4-二氯苯浓度继续增大,抑制作用也渐渐达到饱和,这是因为在低浓度时,两者竞争吸附位,当少量吸附位被饱和后,1,2,4-三氯苯的吸附量也趋向恒定。姜保锋等(2004)在苯的取代物和对硝基苯胺在沉积物上的竞争吸附实验中也得到了类似的结果。

当苯胺作为竞争物质时,情况则有所不同。如图 3b 所示,在苯胺初始浓度较低时,苯胺的存在对 1,2,4-三氯苯的吸附有抑制作用,而随着苯胺浓度的升高,1,2,4-三氯苯的相对吸附系数逐渐增大,最后甚至促进了 1,2,4-三氯苯在 CTMAB 膨润土上的吸附。这是因为在低浓度时两者也存在竞争吸附位的现象,而随着苯胺浓度的增大,其本身在 CTMAB-膨润土中的吸附量也增大,同时由于苯胺在

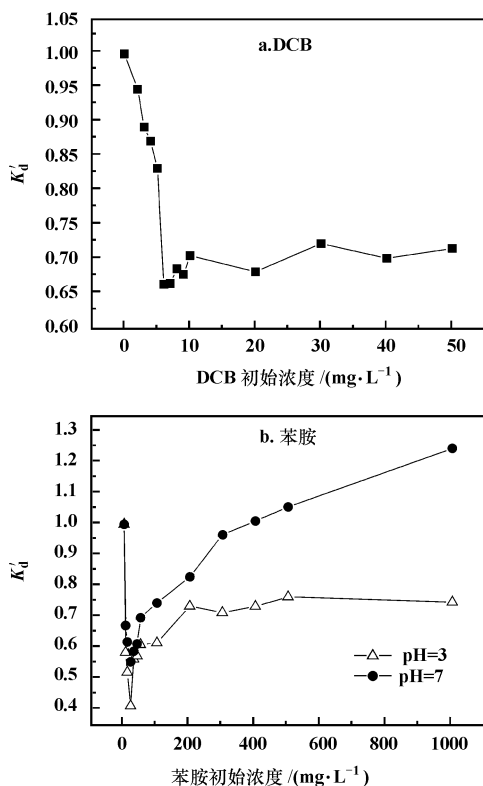


图 3 共溶质 DCB 和苯胺对 TCB 吸附系数的影响

Fig 3 Influences of cosolutes DCB and aniline on  $K_d$  of TCB at constant initial concentration

CTMAB 膨润土吸附的不可逆性,使 CTMAB 膨润土因吸附苯胺而导致有机碳含量增大,从而促进了对 1,2,4-三氯苯的吸附。同时比较了体系 pH 分别为 3 和 7 时苯胺浓度的变化对 1,2,4-三氯苯吸附系数的影响。由于改性后的膨润土具有较强的疏水性,介质 pH 的变化不会影响其表面性质的变化,而只改变苯胺在水溶液中的存在形式。苯胺呈弱碱性,  $pK_b = 9.42$ , pH 降低会增大苯胺的质子化程度,亲水作用增强,从而导致在 CTMAB 膨润土上的吸附量减少,因此对 1,2,4-三氯苯吸附系数的影响也变小;但 2 种情况下苯胺对 1,2,4-三氯苯吸附系数影响的总趋势是一致的。

## 2.2 共溶质吸附对 1,2,4-三氯苯吸附动力学的影响

图 4 是共溶质存在时 1,2,4-三氯苯在 CTMAB-膨润土的吸附动力学曲线。为了更清楚的探讨共溶质对 1,2,4-三氯苯吸附动力学的影响,用伪二级动力学方程对实验数据进行分析(舒月红等,2005):

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

式中,  $q_t$  为伪二级反应速率常数 ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ),  $q_e$  是伪平衡吸附量 ( $mg \cdot g^{-1}$ )。通过拟合实验数据,结果表明,对于各种竞争吸附体系,模型预测和实验数据之间的拟合度良好(见图 4),可决系数大于 0.998 各实验的拟和结果见表 2,由表 2 可知,预负载了苯胺的吸附体系中,1,2,4-三氯苯的  $k_2$  与单溶质吸附体系的  $k_2$  基本相同,而其它竞争吸附体系中,1,2,4-三氯苯的  $k_2$  较 1,2,4-三氯苯单溶质吸附体系都有所降低。说明除预负载了苯胺的吸附体系不影响 1,2,4-三氯苯吸附速率外,其它共溶质的存在都降低了 1,2,4-三氯苯的吸附速率。这主要是因为溶质之间的竞争效应使得 1,2,4-三氯苯的吸附速率有所减慢,而预负载的苯胺与 1,2,4-三氯苯之

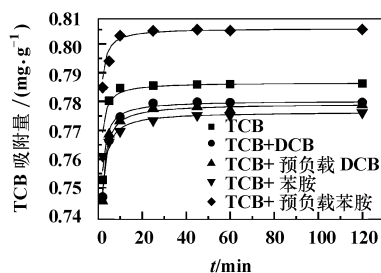


图 4 共溶质存在下 TCB 在 CTMAB 膨润土上的吸附动力学曲线

Fig 4 TCB sorption kinetic curves on CTMAB-bentonite in the presence of cosolutes

间不存在竞争效应,因此,对 1, 2, 4-三氯苯的反应速率基本无影响,这与 2.1 节中共溶质吸附对 1, 2,

4-三氯苯等温吸附的影响结果一致(图 2)。

表 2 有机物吸附的伪二级动力学参数

Table 2 Pseudo-second-order kinetic parameters for sorption of organic compounds

吸附体系	拟合方程	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	$N$	$p$
TCB	$y = 1.2695x + 0.0574$	28.06	1.000	14	<0.0001
TCB + DCB	$y = 1.2797x + 0.0829$	19.77	0.999	14	<0.0001
TCB + 预负载 DCB	$y = 1.2816x + 0.1040$	15.78	0.998	14	<0.0001
TCB + 苯胺	$y = 1.2861x + 0.0978$	16.91	0.998	14	<0.0001
TCB + 预负载苯胺	$y = 1.2398x + 0.0556$	27.65	1.000	14	<0.0001

注:  $y$  为  $t/q_t$ ,  $x$  为  $t(\text{min})$ ,  $N$  为样本数

### 3 讨论 (Discussion)

本研究中, 1, 2, 4-三氯苯、1, 4-二氯苯和苯胺的单溶质吸附等温线在较低平衡浓度时呈现非线性,而在平衡浓度较高时呈现明显的线性,说明在整个浓度范围内,存在不止一种吸附机制。而苯胺表现出比 1, 2, 4-三氯苯和 1, 4-二氯苯更加明显的非线性吸附现象,可以认为引起它们在低浓度范围内非线性吸附的原因可能有所不同。

对于非极性有机污染物在土壤、沉积物等样品中低浓度范围内的非线性吸附现象,研究者们提出了很多经验模型试图解释这种非线性溶质吸附现象(Xing *et al*, 1996; Chiou, *et al*, 1998; Young *et al*, 1995; Spurluck *et al*, 1994)。但本研究中的吸附体系似乎不符合这些研究的结果。

Backhus(1990)、Schlautman与Morgan(1994)、Mader(1997)以及Hundal等(2001)都报道了非极性和弱单极性有机物在无机矿物表面有较明显的吸附现象。这说明,在实际水环境条件下,某些吸附机制支配着有机物与无机介质之间的作用,尽管这种作用可能是有限的。有研究表明(王连生, 2004),中等极性矿物的部分表面如膨润土等硅酸铝矿(例如 -Si-O-Si)可以允许极性水分子和非极性有机物存在某种程度的交换,也就是说,膨润土矿物表面存在非极性有机物的吸附位点。因此,对于CTMAB膨润土来说,虽然经改性后有机碳含量大大提高,但其中的矿物表面在溶质浓度相对较低时仍然表现出一定的表面吸附现象,从而导致本研究中污染物质在低浓度范围内吸附的非线性现象和竞争吸附情况;而随着溶质浓度的增大,矿物表面有限的吸附位点完全被占据后,溶质在CTMAB分子烷基链所形成有机相中的分配作用占主导地位,

从而吸附表现出明显的线性,竞争现象也就逐渐消失,正如本研究结果所示。

一般来说,在混合体系中存在多种吸附质的情况下,如果吸附剂矿物表面吸附位点很少,而吸附质种类也相对较少,并且(或者)吸附质都处于很低的残留浓度时,非线性吸附就会比较明显;相反,如果吸附体系有一种主要成分(具有较高的残留浓度),那么体系中所有的溶质在低残留浓度范围内的线性程度都会增加,因为共溶质的竞争吸附抑制了主溶质在矿物质吸附位点上的吸附。因此,本研究中,主溶质 1, 2, 4-三氯苯在混合体系中吸附等温线的非线性程度受到明显的抑制(表 1)。

本研究中,由于极性的苯胺具有氨基,在吸附过程中能与吸附剂的矿物表面以较强的氢键结合,使得表面吸附更为明显,吸附也变得不可逆,从而相当于增加了吸附剂的有机质含量,得以能够促进 1, 2, 4-三氯苯的吸附。而 1, 4-二氯苯则没有氢键能力,只能靠较弱的范德华力与吸附剂结合,决定了其吸附的可逆性。因此,苯胺表现出比 1, 2, 4-三氯苯和 1, 4-二氯苯更加明显的非线性吸附;同时,也正是由于以上原因,1, 4-二氯苯和苯胺对 1, 2, 4-三氯苯吸附的影响表现出较大的不同。当然,今后仍需要进行更多的试验来加以验证同时探讨更为具体的竞争吸附机制。

### 4 结论 (Conclusions)

1)有机污染物在CTMAB膨润土上吸附存在非线性现象,多种有机污染物共存在水-CTMAB膨润土体系中时,溶质之间存在竞争吸附作用。同时,在共溶质存在时,1, 2, 4-三氯苯的非线性受到明显的抑制。

2)通过对CTMAB膨润土和预负载 1, 4-二氯苯

或者苯胺的CTMAB膨润土吸附体系进行对比研究. 结果发现,在2种吸附体系中,非极性物质1,4-二氯苯对1,2,4-三氯苯的影响一致,都表现为低浓度时抑制1,2,4-三氯苯的吸附,较高浓度时抑制作用逐渐消失;而对于极性溶质苯胺来说,则是未预负载体系与1,4-二氯苯共溶质的影响情况一致,而对于预负载体系,苯胺则表现出在整个范围内对1,2,4-三氯苯吸附的促进作用.

3)改变共溶质浓度时,1,4-二氯苯对1,2,4-三氯苯的抑制作用逐渐减弱,最终达到稳定;而苯胺则是起初表现出抑制1,2,4-三氯苯的吸附,随后抑制作用逐渐减弱,最后甚至促进1,2,4-三氯苯的吸附.

4)除预负载苯胺的吸附体系中,1,2,4-三氯苯吸附速率不受影响外,本研究中其它共溶质吸附体系中1,2,4-三氯苯反应速率都有所降低.

责任作者简介:贾晓珊(1962—),男,中山大学教授,博士生导师,目前主要研究方向为:环境微生物、环境生物治理技术和危险污染物管理与调控. E-mail: eesjxs@mail.sysu.edu.cn, Tel: 020-84114545.

#### References:

- Backhus D A, Gschwend P M. 1990. Fluorescent polycyclic aromatic hydrocarbons as probes for studying the impact of colloids on pollutant transport in groundwater[J]. *Environ Sci Technol*, 24: 1214—1223
- Chiu C T, Kile D E. 1998. Deviation from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations [J]. *Environ Sci Technol*, 32: 338—343
- Dentel S K, Jamrah A I, Sparks D L. 1998. Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays[J]. *Wat Res*, 32(12): 3689—3697
- Hundal L S, Thompson M L, Laird D A, et al. 2001. Sorption of Phenanthrene by Reference Smectites[J]. *Environ Sci Technol*, 35: 3456—3461
- Lee J F, Crum J, Boyd S A. 1989. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations[J]. *Environ Sci Technol*, 23: 1365—1372
- Lee J J, Choi J, Park J W. 2002. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite [J]. *Chemosphere*, 49: 1309—1315
- Li Q L, Vemon L, Snoeyink, et al. 2003. Elucidating competitive adsorption mechanism of atrazine and NOM using model compounds [J]. *Water Research*, 37: 773—784
- Lou B F, Zhu L Z, Yang K. 2004. Competitive sorption behavior between p-nitroaniline and benzene and its monosubstituent in sediment-water system [J]. *China Environmental Science*, 24(3): 327—331 (in Chinese)
- Mader B T, Uwe-Goss K, Eisenreich S J. 1997. Sorption of Nonionic, Hydrophobic Organic Chemicals to Mineral Surfaces[J]. *Environ Sci Technol*, 31: 1079—1086
- Nye J V, Guerin W F, Boyd S A. 1994. Heterotrophic Activity of Microorganisms in Soils Treated with Quaternary Ammonium Compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 28: 944—951
- Schlautman M A, Morgan J J. 1994. Sorption of Perylene on a Nonporous Inorganic Silica Surface: Effects of Aqueous Chemistry on Sorption Rates[J]. *Environ Sci Technol*, 28: 2184—2190
- Shu Y H, Jia X S. 2005. The mechanisms for CTMAB-bentonites to adsorb CBs from water - adsorption kinetics and thermodynamics[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(11): 1530—1536 (in Chinese)
- Shen X Y, Lu Y Y, Wu S S, et al. 2004. Adsorption Behavior and Mechanisms in Dual-solutes of  $Pb^{2+}$  and p-Nitrophenol by Organobentonites[J]. *Environmental Science*, 25(3): 168—170 (in Chinese)
- Smith J A, Jaff P R, Chiou C T. 1990. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water [J]. *Environ Sci Technol*, 24: 1167—1172
- Spurlock F C, Biggar J W. 1994. Thermodynamics of Organic Chemical Partition in Soils. 2. Nonlinear Partition of Substituted Phenylureas from Aqueous Solution [J]. *Environ Sci Technol*, 28(6): 996—1002
- Tao Q H, Tang H X. 2004. Influences of co-existing pollutants on the sorption of atrazine by natural sediments [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 24(4): 696—701 (in Chinese)
- Wang L S. 2004. Environmental Organic Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 269—270; 804 (in Chinese)
- Weber Jr W J, Kim S H, Johnson M D. 2002. Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High-concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption [J]. *Environ Sci Technol*, 36: 3625—3634
- Xia G S, Ball W P. 2000. Polanyi-based models for the competitive sorption of low-polarity organic contaminants on a natural sorbent [J]. *Environ Sci Technol*, 34: 1246—1253
- Xing B, Pignatello J J, Gigliotti B. 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. *Environ Sci Technol*, 30: 2432—2440
- Xing B, Pignatello J J. 1998. Competitive sorption between 1,3-dichlorobenzene or 2,4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic[J]. *Environ Sci Technol*, 32: 614—619
- Young T M, Weber W J Jr. 1995. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics[J]. *Environ Sci Technol*, 29: 92—97
- Zhu L Z, Li Y M, Zhang J Y. 1997. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water [J]. *Environ Sci Technol*, 31: 1407—1410

#### 中文参考文献:

- 姜保锋,朱利中,杨坤. 2004. 苯及其取代物与对硝基苯胺在沉积物上的竞争吸附[J]. *中国环境科学*, 24(3): 327—331
- 沈学优,卢瑛莹,吴双双,等. 2004. 有机膨润土在  $Pb^{2+}$  和 p-硝基苯酚复合污染中的吸附及机理[J]. *环境科学*, 25(3): 168—170
- 舒月红,贾晓珊. 2005. CTMAB膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学[J]. *环境科学学报*, 25(11): 1530—1536
- 陶庆会,汤鸿霄. 2004. 共存污染物对阿特拉津在天然沉积物上吸附的影响[J]. *环境科学学报*, 24(4): 696—701
- 王连生. 2004. 环境有机化学 [M]. 北京:化学工业出版社, 269—270, 804