

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 21620071152014

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

硕士 学位 论文

草酸和乙酸对红树林湿地沉积物中菲的  
解吸行为的影响

The Effect of Oxalic and Acetic Acid on the Desorption of  
Phenanthrene in Mangrove Sediment

叶菁

指导教师姓名: 严重玲 教授

专业名称: 生态学

论文提交日期: 2010 年 04 月

论文答辩时间: 2010 年 05 月

学位授予日期: 2010 年 06 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2010 年 06 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为( )课题(组)的研究成果，获得( )课题(组)经费或实验室的资助，在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名)：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- ( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。  
( ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

## 目 录

|   |     |
|---|-----|
| 中文摘要 .....                                | I   |
| Abstract .....                            | III |
| 第一章 前 言 .....                             | 1   |
| 1. 1 多环芳烃 .....                           | 1   |
| 1. 2 多环芳烃在土壤/沉积物中的吸附研究 .....              | 3   |
| 1. 3 红树林多环芳烃污染的研究进展 .....                 | 6   |
| 1. 4 根系分泌物研究概况 .....                      | 6   |
| 1. 5 多环芳烃研究中常用的方法 .....                   | 11  |
| 1. 6 Tenax 在环境保护中的应用 .....                | 12  |
| 1. 7 选题目的及研究意义 .....                      | 14  |
| 第二章 研究材料与方法 .....                         | 15  |
| 2. 1 采样点环境的自然环境概况 .....                   | 15  |
| 2. 2 采样地点选择 .....                         | 15  |
| 2. 3 材料与方法 .....                          | 16  |
| 2. 4 实验设计 .....                           | 17  |
| 2. 5 分析方法 .....                           | 20  |
| 2. 6 数据处理 .....                           | 22  |
| 第三章 结果与分析 .....                           | 23  |
| 3. 1 沉积物的理化性质 .....                       | 23  |
| 3. 2 沉积物中菲本底溶出与对照组情况说明 .....              | 24  |
| 3. 3 菲的不同处理水平对沉积物吸附菲的影响 .....             | 24  |
| 3. 4 草酸溶液不同浓度水平对沉积物吸附菲的影响 .....           | 28  |
| 3. 5 草酸和乙酸（1: 1）混合溶液不同浓度下对沉积物吸附菲的影响 ..... | 34  |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>第四章 讨 论 .....</b>                         | <b>41</b> |
| 4. 1 菲的不同处理水平对沉积物吸附菲的影响 .....                | 41        |
| 4. 2 草酸溶液不同浓度水平对沉积物吸附菲的影响 .....              | 42        |
| 4. 3 草酸和乙酸 (1: 1) 混合溶液不同浓度水平对沉积物吸附菲的影响 ..... | 44        |
| <b>第五章 结论与展望 .....</b>                       | <b>47</b> |
| 5. 1 主要结论 .....                              | 47        |
| 5. 2 研究特色与创新 .....                           | 48        |
| 5. 3 不足之处与展望 .....                           | 49        |
| <b>参考文献 .....</b>                            | <b>50</b> |
| <b>附 录 .....</b>                             | <b>62</b> |
| <b>致 谢 .....</b>                             | <b>63</b> |

## Table of Contents

|   |            |
|---|------------|
| <b>Abstract (in Chinese) .....</b>  | <b>I</b>   |
| <b>Abstract (in English) .....</b>  | <b>III</b> |
| <b>Chapter 1 Introduction .....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>1.1 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.....</b>  | <b>1</b>   |
| <b>1.2 Research on desorption of PAHs in soil and sediment .....</b>                    | <b>3</b>   |
| <b>1.3 Research on PAHs pollution of magrove .....</b>                                  | <b>6</b>   |
| <b>1.4 Research on root exudates .....</b>  | <b>6</b>   |
| <b>1.5 Methods in PAHs research .....</b>   | <b>11</b>  |
| <b>1.6 Application of Tenax in environmental protection.....</b>                        | <b>12</b>  |
| <b>1.7 The main aim and content of this paper .....</b>                                 | <b>14</b>  |
| <b>Chaper 2 Materials and Methods.....</b>  | <b>15</b>  |
| <b>2.1 Overview of the natural environmet in researching areas.....</b>                 | <b>15</b>  |
| <b>2.2 Slection of sample plot for experiments .....</b>                                | <b>15</b>  |
| <b>2.3 Materials and methods.....</b>   | <b>16</b>  |
| <b>2.4 Experiment plan .....</b>  | <b>17</b>  |
| <b>2.5 Analytical methods .....</b>   | <b>20</b>  |
| <b>2.6 Statistic Analyse.....</b>   | <b>22</b>  |
| <b>Chapter 3 Results .....</b>  | <b>23</b>  |
| <b>3.1 The physical and chemical characters of sediment.....</b>                        | <b>23</b>  |
| <b>3.2 Note on background value of phenanthrene in sediment and control group .....</b> | <b>24</b>  |
| <b>3.3 Effect of the sorption of phenanthrene in sediment under phenanthrene .....</b>  |            |

|  |    |
|--|----|
| <b>treatment.....</b>  | 24 |
| <b>3.4 Effect of oxalic acid on the sorption of phenanthrene in sediment .....</b>                     | 28 |
| <b>3.5 Effect of oxalic and acetic acid(1:1) on the sorption of phenanthrene in sediment .....</b>     | 34 |
| <b>Chapter 4 Discussion.....</b>   | 41 |
| <b>    4.1 Effect of the sorption of phenanthrene in sediment under phenanthrene treatment.....</b>    | 41 |
| <b>    4.2 Effect of oxalic acid on the sorption of phenanthrene in sediment .....</b>                 | 42 |
| <b>    4.3 Effect of oxalic and acetic acid(1:1) on the sorption of phenanthrene in sediment .....</b> | 44 |
| <b>Chapter 5 Conclusions and Prospect.....</b>   | 47 |
| <b>    5.1 Main conclusions .....</b>  | 47 |
| <b>    5.2 Innovation of this paper .....</b>  | 48 |
| <b>    5.3 Disadvantage and prospect.....</b>  | 49 |
| <b>Reference .....</b>   | 50 |
| <b>Appendix.....</b>   | 62 |
| <b>Acknowledgement.....</b>  | 63 |

# 草酸和乙酸对红树林沉积物中菲的解吸行为的影响

## 摘要

目前,有关红树林湿地有机污染物的研究主要集中在有机污染物在湿地沉积环境中的时空分布及红树林生态系统对有机污染物的降解两个方面,有关红树植物根系分泌物对沉积物中有机污染物吸附行为影响的研究尚不多见;而相关研究对于揭示有机污染物在滨海河口湿地根-土界面的迁移机制,探讨有机污染物的植物修复机理具有重要意义。本文以不同类型的红树林沉积物为研究对象,以菲为多环芳烃的代表,以草酸和乙酸为红树根系分泌物中小分子有机酸的代表,应用振荡平衡法,研究了不同浓度外源菲进入红树林沉积物后的吸附/解吸差异,探讨了根系分泌物(草酸、草酸+乙酸)对菲吸附/解吸的影响,并对其与沉积物理化性状的关系进行了讨论分析。研究旨在初步揭示红树植物根系分泌物中草酸、乙酸对沉积物中菲解吸行为的影响,为进一步揭示典型有机污染物在红树植物根-土界面的行为奠定基础。

实验用沉积物分别采集于福建省九龙江口红树林湿地不同位置(林内、林缘、林外)。外源菲设五个不同水平( $10$ 、 $20$ 、 $40$ 、 $80$ 、 $160\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。模拟红树根系分泌物中小分子有机酸处理分别为:(1)草酸溶液不同浓度( $0$ 、 $0.0005$ 、 $0.001$ 、 $0.005$ 、 $0.01$ 、 $0.05$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );(2)草酸和乙酸( $1:1$ )混合溶液不同浓度( $0$ 、 $0.0005$ 、 $0.001$ 、 $0.005$ 、 $0.01$ 、 $0.05$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),进行菲在沉积物中的吸附/解吸行为的研究。

研究结果如下:

1、不同浓度外源菲( $10$ 、 $20$ 、 $40$ 、 $80$ 、 $160\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )在红树林沉积物中吸附/解吸平衡的研究表明,沉积物中菲的解吸比例和林内、林外和林缘三个样点沉积物有机质含量呈现出极显著的负相关性( $p<0.01$ ),即沉积物中有机质含量越大,外源菲被沉积物吸附的量越大,吸附比例越高。这验证了土壤有机质在菲的吸附/解吸行为中扮演了十分重要的角色,很大程度上决定了菲在沉积物中的吸附含量。

菲的解吸比例在菲的低浓度处理条件下数值低,而在高浓度处理条件下数值

高，且在菲的低浓度与高浓度处理条件间存在着显著性差异。以林内样点的沉积物为例，菲的解吸比例在  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  菲的处理水平为  $1.98\pm0.23\%$ ，在  $160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  菲的处理水平达到  $17.57\pm0.17\%$ 。

2、在草酸溶液、草酸和乙酸（1: 1）混合溶液不同浓度水平对沉积物吸附菲的研究中表明，在 0、0.0005、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度水平下，林外样点的沉积物中菲的解吸比例与林内、林缘比较，都表现为最大值；除了在  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的草酸和乙酸（1: 1）混合溶液浓度水平，菲的解吸比例和林内、林外和林缘三个样点沉积物有机质含量间表现出显著的负相关性 ( $p<0.05$ )；在草酸溶液各个浓度水平，及草酸和乙酸（1: 1）混合溶液其他不同浓度水平下，都呈现出极显著的负相关性 ( $p<0.01$ )。此结果再次验证了土壤有机质在很大程度上决定了菲在沉积物中的吸附含量。

3、进一步分析草酸溶液、草酸和乙酸（1: 1）混合溶液不同浓度水平对沉积物吸附菲的影响，林内、林外和林缘三个样点的沉积物中菲的解吸比例，整体上分别随着草酸溶液、草酸和乙酸（1: 1）混合溶液浓度的升高而升高，表明草酸溶液、草酸和乙酸（1: 1）混合溶液能显著地增强沉积物中菲的解吸附作用。且菲的解吸含量在低浓度的草酸溶液、草酸和乙酸（1: 1）混合溶液处理条件下，变化较快，呈现出一个快速上升期；随着草酸溶液、草酸和乙酸（1: 1）混合溶液浓度的提高，菲的解吸含量的变化较为缓和，逐步进入平台期，进而达到平衡。同时，林内、林外和林缘三个样点的沉积物中菲的解吸比例和添加的草酸溶液、草酸和乙酸（1: 1）混合溶液，皆表现为正相关性。

4、在草酸和乙酸（1: 1）混合溶液不同浓度水平对沉积物吸附菲的研究中表明，乙酸和草酸协同促进了沉积物中菲解吸行为，进一步增强了菲的解吸作用。以林内样点的沉积物为例，菲的解吸比例，在空白对照组中为  $17.62\pm0.25\%$ ，在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度水平下上升为  $27.59\pm0.93\%$ 。

**关键词：**解吸附作用；菲；草酸；乙酸

## The effect of oxalic and acetic acid on the desorption of phenanthrene in mangrove sediment

### Abstract

Mangrove ecosystem, as a class of important wetland ecosystem, their studies on organic pollutants were mainly focused on two aspects: the spatial distribution of organic pollutants in sediment, degradation of organic pollutants in mangrove ecosystem. Exudates of mangrove plant roots have been proved to play an important role in degradation of organic pollutants. However, little is known about the effect of low molecular weight organic acids(LMWOAs) of mangrove plant root exudates on the desorption of organic pollutants in sediment, this will help us to reveal the transfer mechanism of organic pollutants within different interfaces of mangrove rhizosphere, and clarify the influence of mangrove plants on the degradation of organic pollutants.

In this research, we chose mangrove sediment as the reasearch material, phenanthrene as a typical PAH and oxalic and acetic acid as typical LMWOAs, and the batch adsorption/desorption experiment was performed: ① The sediment was treated with phenanthrene( $10, 20, 40, 80, 160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); ② The sediment contaminated with phenanthrene( $160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) was treated with oxalic acid ( $0, 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ); ③ The sediment contaminated with phenanthrene ( $160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) was treated with oxalic and acetic acid(1:1)( $0, 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). The amounts of phenanthrene desorption was observed to inquire into the the desorption experiment. We studied on adsorption/desorption of phenanthrene in spiked mangrove sediment under different treatment strength, the effect of desorption of phenanthrene in sediment in presence of oxalic and acetic acid, and the relationship between desorption of phenanthrene in spiked sediment and the physical and chemical characters of the sediment, which was intend to reveal the effect of desorption of phenanthrene in sediment in presence of oxalic and acetic acid, to lay the foundation for further showing the typical organic pollutats in mangrove root-soil interface behavior.

The results were as follow:

1, Under different phenanthrene treatment strength( $10, 20, 40, 80, 160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), a very significant negative correlation was observed between the desorption percentage of phenanthrene and the organic matters for three kinds of sediment, respectively called Linnei, Linwai and Linyuan( $p<0.01$ ). This showed that organic matters played a predominant role in retention of phenanthrene.

The amounts of phenanthrene desorption was low under the low phenanthrene treatment strength, and high under the high phenanthrene treatment strength. The significant difference was observed between low and high phenanthrene treatment strength. For example, the desorption percentage of phenanthrene in Linnei sediment was  $1.98\pm0.23\%$  under  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  phenanthrene treatment strength, and  $17.57\pm0.17\%$  under  $160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  phenanthrene treatment strength.

2, Under different oxalic acid and mixture of oxalic and acetic acid(1:1) treatment strength( $0, 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), the desorption percentage of phenanthrene in sediment Linwai was maximum, respectively. In addition to  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  mixture of oxalic and acetic acid(1:1) treatment strength, a significant negative correlation was observed between the desorption percentage of phenanthrene and the organic matters for three kinds of sediment( $p<0.05$ ); and, under different oxalic acid and mixture of oxalic and acetic acid(1:1) treatment strength , there was a very significant negative correlation( $p<0.01$ ). This showed again that organic matters played a predominant role in retention of phenanthrene.

3, The amounts of phenanthrene desorption in spiked sediment increased with the rise of concentration of oxalic acid and mixture of oxalic and acetic acid(1:1). Oxalic acid and mixture of oxalic and acetic acid(1:1) amendment enhanced the phenanthrene desorption for all the sediment. It is noteworthy that a significant increase in the desorption occurred at very low concentration of oxalic acid and mixture of oxalic and acetic acid(1:1). With increasing concentrations of of oxalic acid and mixture of oxalic and acetic acid(1:1), the increase in desorption became less pronounced and then reached equilibrium. Meanwhile, a positive correlation was observed between the desorption percentage of phenanthrene and oxalic acid and

mixture of oxalic and acetic acid(1:1), respectively.

4, Oxalic acid and acetic acid showed synergistic effect, further increasing the desorption of phenanthrene in the spiked sediment in the presence of oxalic and acetic acid(1:1). For example, the desorption percentage of phenanthrene in Linnei sediment was  $17.62\pm0.25\%$  in control, and  $27.59\pm0.93\%$  under  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  mixture of oxalic and acetic acid(1:1)treatment strength.

**Keywords:** desorption; phenanthrene; oxlic acid; acetic acid

# 第一章 前 言

## 1.1 多环芳烃

持久性有机污染物（Persistent Organic Pollutants, POPs）是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性，并通过各种环境介质（大气、水、生物体等）能够长距离迁移并对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物<sup>[1]</sup>。

持久性有机污染物的主要特性表现在：

- (1) 持久性：这类化合物难于被分解，一旦被排放到环境中，就能在土壤、底泥和水体等环境介质中存留很长的时间。
- (2) 可迁移性：持久性有机化合物具有的半挥发性使得它们能够以蒸汽形式存在或吸附在大气颗粒上，从而在大气环境中做远距离迁移，同时这种适度的挥发性又使得它们不会永久停留在大气中，能重新沉降到地球上。
- (3) 生物富集性：这一类化合物一般都具有较强的亲脂性，这使其能够在食物链中不断进行积累、放大，对较高营养级的生物造成危害。
- (4) 高毒性：这类化合物大多具有很高的毒性，部分还具有“三致”效应，即致癌、致畸、致突变。

多环芳烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs）是一类常见的持久性有机污染物，它是指分子中包含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物，并且相邻的苯环至少有两个共用碳原子，这些苯环以线状、角状或簇状排列形成稠环型化合物。

多环芳烃是一类广泛存在于环境中的重要的化学污染物<sup>[2-3]</sup>。对生物体具有强烈的致癌致畸变作用<sup>[4-8]</sup>，多环芳烃具有疏水性、蒸汽压小及辛醇-水分配系数高的特点。随着苯环数量的增加，其脂溶性增强，水溶性减小，在环境中存在时间越长，遗传毒性越高，致癌性亦随着苯环数的增加而增强<sup>[9]</sup>。1979年，美国环保局(EPA)首先公布129种优先监测污染物，其中PAHs有16种<sup>[10-11]</sup>。表1-1

是这 16 种亲体多环芳烃的化学式、结构式和部分物理化学性质，欧洲和中国也将多环芳烃列入了优控污染物名单<sup>[12-13]</sup>。

表 1—1 16 种亲体多环芳烃<sup>[7]</sup>

Table 1-1 16 parent PAHs

| 名称  | 分子量 | 溶解度<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | log P | K <sub>oc</sub>      | 结构式   |
|---|-----|------------------------------|-------|----------------------|---|
| Naphthalene<br>C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                       | 128 | 31.00                        | 3.30  | 2.00 10 <sup>3</sup> |    |
| Acenaphthylene<br>C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>                    | 152 | 16.10                        | 3.94  |                      |    |
| Acenaphthene<br>C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>                     | 154 | 3.90                         | 3.92  | 7.08 10 <sup>3</sup> |    |
| Fluorine<br>C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>                         | 166 | 1.90                         | 4.18  | 1.38 10 <sup>4</sup> |    |
| Phenanthrene<br>C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                     | 178 | 1.15                         | 4.46  |                      |    |
| Anthracene<br>C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                       | 178 | 0.045                        | 4.54  | 2.95 10 <sup>4</sup> |    |
| Fluoranthene<br>C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>                     | 202 | 0.26                         | 5.20  | 1.07 10 <sup>5</sup> |    |
| Pyrene<br>C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>                           | 202 | 0.132                        | 5.18  | 1.05 10 <sup>5</sup> |    |
| Benz[ <i>a</i> ]anthracene<br>C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>       | 228 | 0.0094                       | 5.76  | 3.98 10 <sup>5</sup> |   |
| Chrysene<br>C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>                         | 228 | 0.002                        | 5.81  | 3.98 10 <sup>5</sup> |  |
| Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene<br>C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>    | 252 | 0.0015                       | 5.80  | 1.23 10 <sup>6</sup> |  |
| Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene<br>C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>    | 252 | 0.0008                       | 6.00  | 1.23 10 <sup>6</sup> |  |
| Benzo[ <i>a</i> ]pyrene<br>C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>          | 252 | 0.0016                       | 6.13  |                      |  |
| Dibenz[ <i>ah</i> ]-anthracene<br>C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>   | 278 | 0.0006                       | 6.75  | 3.80 10 <sup>6</sup> |  |
| Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene<br>C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>      | 276 | 0.00026                      | 6.63  |                      |  |
| Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]-pyrene<br>C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> | 276 | 0.0002                       | 6.70  | 3.47 10 <sup>6</sup> |  |

多环芳烃的产生分为天然源和人为源，火山活动、森林火灾等是天然的PAHs的主要来源<sup>[14-15]</sup>。Soren 等<sup>[16]</sup>发现：在特殊的条件下，微生物和植物能够微量合成某些多环芳烃。

然而，与人为途径产生的多环芳烃相比，天然来源的多环芳烃并不是构成目前环境中多环芳烃的主要部分。因此，通常意义上的多环芳烃污染物都是来源于

人为途径，每年人类活动大约要向全球大气和海洋分别排放约几十万吨的多环芳烃<sup>[17-18]</sup>。人为源来自工业生产和加工（如焦炭、碳黑和煤焦油的生产、原油及其衍生物的精炼和分馏等），以及有机物的不完全燃烧等过程<sup>[19-20]</sup>。在人为源中，人为的燃料燃烧是工业发达国家和城市地区多环芳烃的重要贡献因子。

多环芳烃广泛分布于水体、土壤中，主要通过大气沉降、地表径流、工业和城市废水排放以及各种油品的泄露等途径输入<sup>[14,21-22]</sup>。多环芳烃在地表水体中的浓度随空间的变化很大，在工业发达地区以及靠近油田等污染源的地区，水体中浓度可高达 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，大洋和未污染湖水中含量往往低于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[21]</sup>。

多环芳烃也广泛地分布于湖泊、河流和沿海地区的表层沉积物。由于其具有低水溶性和高亲脂性，水体中的多环芳烃能够剧烈地分配到悬浮颗粒物中<sup>[23-24]</sup>，并且伴随着沉降过程进入沉积物中<sup>[25-27]</sup>。沉积物中多环芳烃的浓度一般可高出水中浓度几个数量级，显然沉积物是环境中多环芳烃的蓄积库<sup>[28-30]</sup>。高浓度的多环芳烃通常出现在重工业和高密度人口地区的沉积物中，近代沉积物中的多环芳烃含量远远高于早期和深层沉积物，沉积物中多环芳烃的这种分布特征与人为活动和工农业发展趋势是相一致的<sup>[31-32]</sup>。

作为一种疏水性有机污染物，多环芳烃在海岸带环境中的行为受控于一系列物理、化学及生物过程，包括在不同环境界面（大气、水、沉积物及生物体）间的物理迁移以及在不同界面中的化学及生物转化。大气中多环芳烃以光化学降解为主<sup>[33-35]</sup>，在水体中以吸附和迁移为特征，而在土壤和沉积物中则以催化聚合反应等方式降低其生物可供给性<sup>[36-42]</sup>。

各种多环芳烃在全球乃至我国许多地方已出现较严重污染的情况。由于其性质稳定、难于降解，在环境中呈不断积累的趋势，严重危害人类健康，因此，多环芳烃污染及其修复技术越来越受到研究者的重视。

## 1.2 多环芳烃在土壤/沉积物中的吸附研究

### 1.2.1 吸附理论

吸附作用是一种界面现象。体系中化学和物理性质均匀且能采用常规方法分离的部分称为相。不相混溶的两相接触时形成的从一相到另一相的过渡区域称为界面。界面有固-气、固-液、固-固、气-液和液-液界面五种<sup>[43]</sup>。

在界面上已被吸附的物质称为吸附质，能有效地从气相或液相中吸附某些组分的固体物质称为吸附剂。吸附剂的共同特点是：有大的比表面、一定的表面结构和适宜的孔结构，对吸附质有强烈的选择性吸附能力，不与介质发生化学反应等。

吸附作用或简称吸附，是分子或小颗粒附着物固定在吸附剂上的吸附与解吸的统一过程<sup>[44]</sup>。吸附现象的发生源于吸附质与吸附剂分子间的相互作用力，这些作用力可以分为分子间相互作用力、库伦引力和路易斯酸碱作用力<sup>[45]</sup>三类。根据分子间作用力的不同，吸附可以分为物理吸附、化学吸附和静电吸附三类。根据吸附质与吸附剂之间相互作用的不同，吸附可以分为在固体表面的吸附过程和在有机质中的分配过程<sup>[45-47]</sup>。

关于有机污染物在土壤上的吸附，目前主要存在着两种理论，即传统的分配理论<sup>[48]</sup>和表面吸附理论<sup>[49]</sup>。分配理论认为吸附是有机污染物在水溶液和土壤有机质之间进行分配的过程，即土壤有机质对有机化合物的溶解作用，主要靠范德华力实现。而且在溶质的整个溶解范围内，吸附都是线性的，与表面吸附位点无关，只与有机化合物的溶解度相关。表面吸附理论则主要指非极性有机溶剂中土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用，过程中涉及各种化学键，如氢键、离子偶极键、配位键及π键等的作用，其等温吸附曲线呈非线性，并且不同有机污染物间存在竞争吸附<sup>[50]</sup>。但是，在目前的文献中，对分配作用和表面吸附的概念并没有严格明确的区分，通常说的“吸附”，往往包含了线性分配作用和非线性表面吸附。

吸附达到平衡后，吸附质在两相间的分布用吸附等温线来描述。用于描述水相中吸附的基本等温式有 Henry 型、Freundlich 型和 Langmuir 型等<sup>[51-53]</sup>。

水/沉积物界面是水环境中水相和沉积物之间的转换区，是水环境的一个特殊而重要的区域，是底栖生物栖息地带，是水生生态系统的重要组成部分。多环芳烃在该界面的传输既可以以水中的溶解态进行，又可以以颗粒物上的吸附态进行，还可以通过生物体进行<sup>[54-57]</sup>。吸附的程度不仅影响多环芳烃在环境中的迁移，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库