

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20520111151582

UDC_____

廈門大學

硕士学位论文

红树林沉积物团聚体中多环芳烃的吸附/解
吸行为及赋存情况受多壁碳纳米管
的影响研究

Study on the sorption/desorption of PAHs and effects of
MWCNTs on distribution of PAHs in mangrove
sediment aggregates

李锐龙

指导教师姓名: 朱亚先 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩日期: 2014 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 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

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 红树林沉积物中 PAHs 环境行为研究进展	1
1.1.1 PAHs 的结构、来源和危害	1
1.1.2 红树林概述.....	4
1.1.3 土壤/沉积物中 PAHs 环境行为研究进展.....	5
1.2 土壤/沉积物中 PAHs 分析方法	9
1.3 MWCNTs 对土壤/沉积物中 PAHs 环境行为的影响.....	12
1.4 论文设想.....	15
参考文献.....	17
第二章 Pyr 在红树林沉积物团聚体上的吸附/解吸行为	31
2.1 引 言.....	31
2.2 实验部分.....	31
2.2.1 仪器与试剂.....	31
2.2.2 样品采集.....	31
2.2.3 海藻酸钙凝胶包覆沉积物团聚体.....	32
2.2.4 沉积物团聚体吸附/解吸 Pyr 受海藻酸钙凝胶的影响.....	32
2.2.5 包覆、未包覆沉积物团聚体粒径的变化.....	32
2.2.6 吸附/解吸动力学实验	33
2.2.7 等温吸附实验.....	33
2.2.8 红树林沉积物团聚体性质分析.....	34
2.2.9 数据处理.....	34
2.3 结果与讨论.....	35
2.3.1 Pyr 迁移过程受海藻酸钙凝胶的影响情况	35
2.3.2 海藻酸钙凝胶包覆、未包覆粒径的变化情况.....	36

2.3.3 Pyr 在不同粒径沉积物团聚体上的等温吸附曲线.....	37
2.3.4 Pyr 在不同粒径沉积物团聚体上的吸附速率.....	41
2.3.5 Pyr 在不同粒径沉积物团聚体上的解吸速率.....	44
2.4 本章小结.....	46
参考文献.....	46
第三章 动力学荧光法测定红树林沉积物团聚体中 PAHs 含量.....	50
3.1 引言.....	50
3.2 实验部分.....	50
3.2.1 仪器与试剂.....	51
3.2.2 样品采集.....	51
3.2.3 实验方法.....	51
3.2.4 实际沉积物样品中 PAHs 的测定.....	51
3.3 结果与讨论.....	52
3.3.1 沉积物中 Pyr 解吸过程的荧光发射光谱.....	52
3.3.2 动力学荧光法扫描时间的选择.....	53
3.3.3 沉积物用量对荧光动力学曲线的影响.....	55
3.3.4 动力学荧光法的线性范围、检出限及精密度.....	56
3.3.5 回收率实验.....	57
3.3.6 动力学荧光法和 UE-GC-MS 法测定沉积物团聚体中 PAHs 含量比较.....	58
3.4 本章小结.....	59
参考文献.....	60
第四章 MWCNTs 对红树林沉积物团聚体 PAHs 赋存情况的影响.....	62
4.1 引言.....	62
4.2 实验部分.....	62
4.2.1 仪器与试剂.....	62
4.2.2 样品采集.....	63
4.2.3 MWCNTs 的预处理过程.....	63
4.2.4 不同赋存状态 PAHs 的提取及测定.....	63
4.3 结果与讨论.....	64

4.3.1 MWCNTs 对沉积物团聚体中 PAHs 赋存情况的影响	64
4.3.2 MWCNTs 对沉积物团聚体中 HPCD 提取态 PAHs 的影响	65
4.3.3 MWCNTs 含量对沉积物团聚体中 HPCD 提取态 PAHs 的影响	67
4.4 本章小结.....	69
参考文献.....	69
第五章 总结与展望	72
5.1 研究成果及结论.....	72
5.2 主要创新点.....	72
5.3 研究展望.....	73
攻读硕士学位期间发表的学术论文	76
致谢.....	77

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chaper 1 Introduction.....	1
1.1 Research progress of PAHs environmental behavior of mangrove sediment.....	1
1.1.1 Introduction to structure, properties and toxicology of PAHs.....	1
1.1.2 Introduction to mangrove.....	4
1.1.3 Reasearch progress of environmental behavior of PAHs pollution in sediment.....	5
1.2 Analysis methods for PAHs in soil or sediment.....	9
1.3 Effects of MWCNTs to environmental behavior of PAHs in soil or sediment....	12
1.4 The proposals of dissertation.....	15
References.....	17
Chaper 2 The sorption/desorption behaviors of pyrene in mangrove sediment aggregates.....	31
2.1 Introduction.....	31
2.2 Experimentation.....	31
2.2.1 Apparatus and regents.....	31
2.2.2 Sample collection.....	31
2.2.3 Enclused of sediment aggregates by calcium alginate beads.....	32
2.2.4 Effects of calcium alginate beads to transformation process of pyrene.....	32
2.2.5 The transformation of size of sediment aggregates with and without enclused by calcium alginate beads.....	32
2.2.6 Sorption/desorption kinetic experiment.....	33
2.2.7 Isothermal adsorption experiment.....	33
2.2.8 Properties analysis of mangrove sediment aggregates.....	34
2.2.9 Data Processing.....	34
2.3 Results and discussion.....	35
2.3.1 Effects of calcium alginate beads to transfer process of pyrene.....	35

2.3.2 The transformation of particle size with and without enclosed by calcium alginate beads.....	36
2.3.3 The curve of pyrene isothermal adsorption in different size sediment aggregates	37
2.3.4 The sorption kinetic of pyrene in different size sediment aggregates	41
2.3.5 The desorption kinetic of pyrene in different size sediment aggregates.....	44
2.4 Summary	46
References.....	46
 Chapter 3 Determination of PAHs in mangrove sediment by kinetic fluorimetry method	
3.1 Introduction.....	50
3.2 Experimentation.....	50
3.2.1 Apparatus and reagents.....	50
3.2.2 Sample collection.....	51
3.2.3 Experiment.....	51
3.2.4 Determination of PAHs in mangrove sediment aggregates.....	51
3.3 Results and discussion	52
3.3.1 The fluorescence emission spectrum of pyrene during desorption process....	52
3.3.2 The option scanning time of kinetic fluorimetry method	53
3.3.3 The influence of the dosage of sediment	55
3.3.4 Linear range, detection limit and accuracy of kinetic fluorimetry method.....	56
3.3.5 Recovery experiment	57
3.3.6 The comparison of UE-GC-MS and kinetic fluorimetry in determination of PAHs in mangrove sediment aggregate.....	58
3.4 Summary	59
References.....	60
 Chapter 4 Effects of MWCNTs to the distribution of PAHs in mangrove sediment aggregate.....	
	62

4.1 Introduction.....	62
4.2 Experimentation.....	62
4.2.1 Apparatus and reagents.....	62
4.2.2 Sample collection.....	63
4.2.3 MWCNTs pretreatment	63
4.2.4 The extraction and determination of the distribution of PAHs in mangrove sediment aggregate.....	63
4.3 Results and discussion	64
4.3.1 Effects of MWCNTs to the distribution of PAHs in mangrove sediment aggregate.....	64
4.3.2 Effects of MWCNTs to the extractable PAHs in mangrove sediment aggregate.....	65
4.3.3 Effects of the content of MWCNTs to the extractable PAHs in mangrove sediment aggregates.....	67
4.4 Summary.....	69
References.....	69
Chapter 5 Conclusions and prospects.....	72
5.1 Results and conclusion.....	72
5.2 Main innovations	72
5.3 Research prospects.....	73
Papers published during the course of study for master degree	76
Acknowledgement	77

摘 要

红树林是热带、亚热带河口潮间带重要的生态系统。沿岸人类活动加剧,使 PAHs 大量进入红树林生态系统。红树林沉积物作为该生态系统中 PAHs 最重要的赋存场所, PAHs 在其中的迁移、转化过程引起广泛的关注。吸附/解吸作为 PAHs 迁移、转化过程中的重要环节,控制生物富集、生物降解等诸多过程。目前实验室中考察吸附/解吸行为多以分散颗粒物为研究对象,然而现实环境中红树林沉积物以团聚体的形式存在,以沉积物团聚体为研究对象,考察 PAHs 的吸附/解吸行为具有重要的理论和实际意义。

第一部分 绪论,比较系统的综述了红树林中 PAHs 的污染状况、土壤/沉积物中 PAHs 的环境行为,沉积物团聚体中 PAHs 的测定方法以及 MWCNTs 对沉积物团聚体吸附 PAHs 的影响。最后在上述讨论的基础上提出了论文的研究设想和研究内容。

第二部分 采用海藻酸钙凝胶包覆的方法,研究了 Pyr 在九龙江河口红树林区不同粒径沉积物团聚体上吸附/解吸行为。结果表明:海藻酸钙凝胶包覆可有效减少沉积物团聚体粒径的改变,其等温吸附、吸附/解吸速率情况与未包覆沉积物团聚体(转变为分散颗粒物)存在明显差异。包覆后等温吸附曲线中吸附容量 K_f 值取决于总有机碳(TOC)的含量,非线性吸附常数 n 不仅与其硬碳和软碳的比值有关,还与团聚体复杂的孔隙结构存在着一定的关系。包覆后沉积物团聚体的快吸附速率常数与沉积物团聚体的比表面积值正相关($k_{rap} = 0.041S - 0.0146$, $R^2 = 0.9923$)。小粒径沉积物团聚体的“老化”现象较大粒径更为显著,使得其解吸量较小。该部分的研究为进一步考察沉积物团聚体的其它环境行为提供了较好的条件。

第三部分 利用二氯甲烷作用下沉积物中多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)解吸这一过程,建立了测定沉积物中 PAHs 含量的动力学荧光分析法。菲(Phenanthrene, Phe)、芘(Pyrene, Pyr)和芘(Perylene, Pery)的最佳起始扫描时间分别为 5 min、2.5 min 和 4 min,沉积物用量为 0.1 g。此条件下本方法测定沉积物中 Phe、Pyr 和 Pery 含量的线性范围分别为 10-50

mg/kg, 0.5-40 mg/kg 和 0.2-37 mg/kg, 检出限分别为 0.960, 0.187 和 0.097 mg/kg, 回收率分别为 92.8-110.7%, 94.3-117.7 和 100.5-114.4%, 相对标准偏差小于 5%。将该方法应用于分别测定合成沉积物样品中 Phe、Pyr 和 Pery 的测定, 结果满意。

第四部分 采用连续萃取的方法, 考察了 MWCNTs 对红树林沉积物团聚体 PAHs 赋存情况的影响。研究结果显示, MWCNTs 提高了沉积物团聚体中难解吸 PAHs 所占比例, 降低了沉积物团聚体中羟丙基- β -环糊精 (Hydroxypropyl- β -cyclodextrin, HPCD) 提取 PAHs 的速率和程度, 且降低程度与 MWCNTs 的含量有关。同时, MWCNTs 增加了沉积物团聚体中 PAHs 的老化程度。

关键词: 红树林沉积物团聚体; 多环芳烃; 吸附/解吸; 动力学荧光分析法; 多壁碳纳米管

Abstract

Mangrove ecosystem is an important intertidal estuarine wetland along the tropical and subtropical coastlines. Due to an increase in human activities, a large number of PAHs enter into mangrove ecosystem. The migration and transformation process of PAHs in sediment, the most important PAHs sink in mangrove ecosystem, have caused extensive attention. Sorption/desorption, as a link of transportation and transformation of PAHs in environment, play an important role in the bioaccumulation and biodegradation processes of PAHs in sediment. It has been shown that mangrove sediment existed in the form of aggregate in previous studies. Thus, the investigation of sorption/desorption of PAHs by sediment aggregate is of great significance.

The first part is the prolegomenon. It is the review of the research progress of PAHs environmental behavior of soil or sediment, method of determination PAHs in soil or sediment aggregate and the influence of MWCNTs to environmental behavior of PAHs in soil or sediment. Finally, this part puts forward assumption and contents based on above discussion.

The second part is the sorption behaviors of pyrene to mangrove sediment aggregates treated with the enclosure of calcium alginate beads were investigated. Experimental results showed that the stabilization of mangrove sediment aggregate with different particle size was increased effectively with the presence of calcium alginate beads. Great difference were existed in the sorption capacity for Pyr between the sediment aggregate with/without the enclosure of calcium alginate beads, which was also similar to sorption/desorption kinetic constant. The sorption capacity for Pyr was closely associated with the content of total organic carbon in mangrove sediment aggregates, and the extent of nonlinear was related to the ratio of carbonaceous and amorphous organic matter, and the complexity structure of mangrove sediment aggregate. Additionally, the rapid

sorption kinetic rates were found to exhibit positive correlation with specific surface area of mangrove sediment aggregate ($k_{rap}=0.041S-0.0146$, $R^2=0.9923$), and the desorption capacity of Pyr in smaller aggregate were less than that in larger one, which can be explained by the higher aging degree of smaller aggregate.

The third part is desorption of phenanthrene(Phen), pyrene(Pyr) and perylene(Pery), three kinds of PAHs in mangrove sediment by dichlormethane was employed to develop a fluorescent kinetic analysis for determination the content of PAHs in mangrove sediment. The optimal start scanning time of phenanthrene (Phe), pyrene (Pyr) and perylene (Pery) was 5 min, 2.5 min and 4 min, respectively. The dosage of mangrove sediment used in this experiment was 0.1 g. Under these conditions, the linear dynamic range for determination of Phe, Pyr and Pery in mangrove sediment were 10-50 mg/kg, 0.5-40 mg/kg and 0.2-37 mg/kg, with the detection limits of 0.960, 0.187 and 0.097 mg/kg, respectively. The experimental recoveries for the Phe, Pyr and Pery were 92.8-110.7 %, 94.3-117.7 and 100.5-114.4 % , respectively. The relative standard deviations were less than 5 %. A satisfactory result was obtained when the established method applied to measure the content of Phe, Pyr and Pery in sediment.

The fourth part investigated the influence of MWCNTs to the distribution of PAHs in mangrove sediment aggregate by the method of sequential extraction. The results showed that difficult desorption part of PAHs increased after the addition of MWCNTs. MWCNTs also decreased rate of PAHs extracted by HPCD which were related with the content of MWCNTs. Meanwhile, MWCNTs improved aged degree in sediment aggregate.

Key words: Mangrove sediment aggregate; PAHs; Sorption/desorption; Kinetic fluorimetry methods; MWCNTs

第一章 绪论

1.1 红树林沉积物中 PAHs 环境行为研究进展

1.1.1 PAHs 的结构、性质、来源和危害

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 是一类具有环境持久性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性的有机污染物^[1], 同时由于 POPs 具有长距离传输、全球蒸馏效应和蚱蜢跳效应^[2-3], 使之成为备受关注的全球性环境问题。

2001 年 5 月在瑞典签署旨在减少或消除 POPs 排放的斯德哥尔摩公约, 规定需采取行动的首批 12 类 POPs, 分为以下 3 类:

- (1) 有机氯农药类: 艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬和六氯苯;
- (2) 工业化学品: 六氯苯、多氯联苯;
- (3) 非故意生产的副产品: 二噁英、呋喃。

2009 年公约新增的 POPs 为: 十氯酮、林丹、六溴联苯、五氯苯、 α 、 β 六氯环己烷、全氟辛烷磺酸、多溴联苯醚, 2011 年新增为硫丹, 2013 年新增为六溴十二环己烷。

在美国、加拿大和欧洲 32 个国家签署的公约中将多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)、六溴联苯、林丹和十氯酮规定为 POPs, PAHs 是由两个或两个以上的苯环以线状、角状或簇状排列的稠环化合物。因其具有致癌、致畸、致突变的“三致”作用, 部分 PAHs 还具有内分泌干扰作用^[4-6], 引起了各国政府广泛关注。

美国环境总署 (EPA) 将 16 种不带支链的 PAHs 列为优先监测的一类污染物, 我国政府也将其中七种 PAHs 列入“中国环境优先污染物黑名单”^[7], 图 1.1 为 16 种优先检测 PAHs 分子的结构示意图。PAHs 具有疏水性、蒸汽

压小，辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 高等特点，可长时间存在于环境中。表 1.1 列出了 16 种优先检测 PAHs 的物理化学性质。

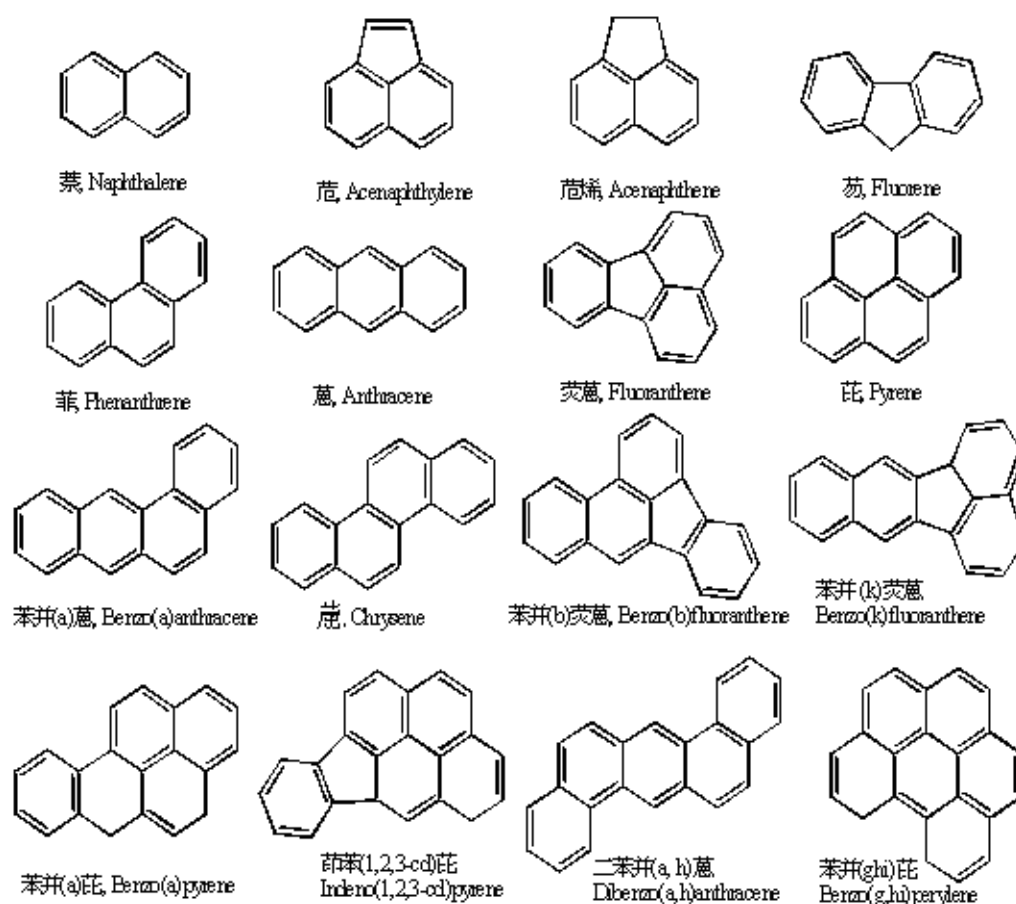


图 1.1 EPA 列出的 16 种优先监测 PAHs 分子结构示意图

Fig 1.1 Structures of 16 priority PAHs listed by EPA

目前研究证实，随着人类活动的加剧，环境中 PAHs 的含量呈逐年增加的趋势，在世界范围内，每年约有 43000 吨 PAHs 释放到大气中，约有 23000 吨进入海洋环境中^[9-10]。PAHs 最早发现于高沸点的煤焦油^[11]，随着研究的进一步深入，人们发现环境中 PAHs 来源可分为自然源和人为源两种，自然源包括燃烧（森林大火和火山喷发）、生物合成和沉积物成岩作用产生，该

部分构成环境中 PAHs 的本底值^[12-15],人为源作为环境中 PAHs 的主要来源,主要产生于石油、煤等化石燃料的不完全燃烧及其它工业活动^[16-18]。

表 1.1 EPA 列出的 16 种优先检测 PAHs 的物理化学参数^[8]

Table 1.1 Physicochemical properties of 16 priority PAHs listed by EPA

中文名称	分子式	环数	分子体积(\AA^3)	沸点($^{\circ}\text{C}$)	水溶解度(mg/L)	辛醇-水分配系数
萘 (Nap)	C_{10}H_8	2	126.9	217	30.2	3.45
蒽烯 (Ac)	C_{12}H_8	3	—	298	3.93	4.08
蒽 (Ace)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	3	148.8	340	3.93	4.22
芴 (Flu)	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	3	160.4	341	1.90	4.38
菲 (Phe)	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3	169.5	384	1.18	4.46
蒽 (Ant)	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3	170.3	394	0.076	4.54
荧蒽 (Fla)	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	4	187.7	448	0.260	5.20
芘 (Pyr)	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	4	186.0	438	0.135	5.30
苯并[a]蒽 (B[a]A)	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	4	212.9	481	0.011	5.91
蒽 (Ch)	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	4	212.2	481	0.0019	5.61
苯并[b]荧蒽 (B[b]F)	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	5	230.3	500	0.0140	5.78
苯并[k]荧蒽 (B[k]F)	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	5	231.1	—	0.0080	6.20
苯并[a]芘 (B[a]P)	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	5	228.6	—	0.0038	6.35
二苯并[a,h]蒽 (DBA)	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	5	255.4	542	0.0005	6.75
茚并[1,2,3-cd]芘 (IP)	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	6	—	275	0.0005	6.51
苯并[ghi]芘 (BP)	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	6	244.3	279	0.0003	6.90

为更好的控制 PAHs 的排放,需明晰环境中 PAHs 的来源。如已有研究表明,石油中含有多种类型的多环芳烃,其中高环 PAHs 主要来自于早期造

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 for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫