外源黑炭的添加对沉积物中3,6-二甲基菲解吸过程的影响

逯志扬[1]， 田伟君[1,2]， 陈 卓[1]， 邹梦圆[1]， 刘炳琨[1]，
霍冰洁[1]， 张瑞娟[1]

（1.中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2.中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100）

摘 要: 3,6-二甲基菲（3,6-Dimethylphenanthrene, 3,6-DMP）是广泛存在的一种新污染物。了解沉积物中污染物的解吸过程对评价污染物的迁移转化规律至关重要。本文研究了外源黑炭的添加对沉积物中 3,6-DMP 的解吸过程的影响。结果表明，黑炭的添加导致沉积物颗粒的团聚更加紧密，显著抑制了 3,6-DMP 的解吸。其中，竹炭和椰壳炭的添加分别使得 3,6-DMP 的解吸率降低了 18.1% 和 30.3%。热力学分析表明，这是一个自发的吸热反应。解吸过程可分为快速上升区、缓慢上升区和平滑区 3 个阶段，3,6-DMP 解吸的限制因素是沉积物与污染物之间通过氢键、配体键和化学键进行的化学吸附，其次是孔隙尺度效应和浓度差或自由扩散驱动。强酸、强碱条件会抑制 3,6-DMP 的解吸，而低盐、低氧则会促进 3,6-DMP 的解吸。本研究结果对多环芳烃衍生物（substituted polycyclic aromatic hydrocarbons, SPAHs）等新污染物解吸机理及影响因素的研究具有重要意义。

关键词: 新污染物；多环芳烃衍生物；解吸行为；沉积物
中图分类号: P736; X55 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2025)03-0403-09

Effect of exogenous black carbon addition on the desorption of 3,6-Dimethylphenanthrene from sediments to seawater

LU Zhiyang[1], TIAN Weijun[1,2], CHEN Zhuo[1], ZOU Mengyuan[1], LIU Bingkun[1], HUO Bingjie[1], ZHANG Ruijuan[1]

(1.College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Qingdao 266100, China)

Abstract: 3,6-Dimethylphenanthrene (3,6-DMP) is a type of emerging contaminant widely present. Understanding the desorption process of pollutants in sediments is crucial for evaluating the transport and transformation patterns of pollutants. Herein, the effects of exogenous black carbon addition on the desorption process of 3,6-DMP in sediments were investigated. The addition of black charcoal led to a tighter agglomeration of sediment particles and significantly inhibited the desorption of 3,6-DMP. Among them, the addition of bamboo charcoal and coconut shell charcoal reduced the desorption rate of 3,6-DMP by 18.1% and

收稿日期: 2024-05-24, **修订日期:** 2024-07-02
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51979255)
作者简介: 逯志扬(1995—)，男，山东新泰人，博士研究生，主要研究方向为有机污染物在海洋系统中的迁移行为，E-mail: zhiyangcc@163.com
通信作者: 田伟君(1976—)，女，黑龙江依兰人，教授，博士，主要研究方向为有机污染物在水、土环境中的迁移转化过程及河口环境中污染物的去除，E-mail: weijunas@ouc.edu.cn

30.3%, respectively. Thermodynamic analysis showed that it was a spontaneous heat absorption reaction. The desorption process can be categorized into three phases: fast rise zone, slow rise zone and smooth zone. The limiting factor for 3,6-DMP desorption is chemisorption between sediment and PAHs through hydrogen, ligand and chemical bonds, followed by pore scale effect and concentration difference or free diffusion drive. Strong acidic and alkaline conditions inhibited 3,6-DMP desorption, while low salinity and oxygen promoted 3,6-DMP desorption. The results of this study are important for the study of desorption mechanism and influencing factors of emerging contaminants such as SPAHs.

Key words: emerging contaminants; substituted polycyclic aromatic hydrocarbons; desorption behavior; sediments

多环芳烃衍生物(substituted polycyclic aromatic hydrocarbons, SPAHs)是一类已知具有致畸性、致癌性、致突变性的新污染物[1-3]。SPAHs由多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)通过化学或微生物作用转化形成,如甲基、硝化和氯化的PAHs[4]。相比于PAHs, SPAHs具有更强的生物毒性和难降解性,对环境安全构成潜在威胁,因此越来越受到关注[5]。由于远距离迁移性和较强的亲脂性,SPAHs可迁移到各种环境介质中,并逐渐在生物体内积累[6-7]。SPAHs可通过大气沉降和河流径流进入海水,并在持续向下沉降的过程中最终储存在沉积物中[8-9]。根据有机质含量、环境温度和压力的变化,SPAHs在沉积物中会发生不同程度的吸附–解吸过程[10]。因此,沉积物作为一种重要的海洋环境介质,既是污染物的“汇”,也是造成二次污染的“源”。明确沉积物中SPAHs的解吸机制对于管控新污染物、保护和改善生态环境均具有理论和现实指导作用。其中,3,6-二甲基菲(3,6-Dimethylphenanthrene, 3,6-DMP)作为一种典型的SPAHs,已经广泛分布在环境介质中[11],故选取3,6-DMP为研究对象来探究其解吸机制。

黑炭(black carbon, BC)由生物质或化石燃料的不完全燃烧以及富含石墨的岩石风化产生,因其在全球/区域碳循环中的碳封存中的作用而备受关注[12-13]。海洋沉积物同样被广泛认为是大气沉降和河流输入的BC最终的汇。因其有机质含量较高,具有多孔性和持久性,所以BC对SPAHs等化学污染物的亲和力较强,可能存在很强的吸附性或者解吸迟滞现象[14]。因此,当海底沉积物中同时富集存在SPAHs和BC时,厘清BC对SPAHs解吸的影响具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料的预处理

采集的黄河口表层沉积物经自然干燥后去除杂草和石块,磨成颗粒状后过筛。所有的沉积物样品在实验前都经过紫外线消毒,以防止任何微生物的干预。所用黑炭为竹炭和椰壳炭。因其粒径较小、孔隙较多,对污染物的吸附/解吸影响明显,选用为外源碳源。竹炭、椰壳炭均采购于上海海诺炭业有限公司。黑炭在使用前进行酸洗,将其浸泡在0.1 mol/L的盐酸溶液中24 h,之后用蒸馏水洗至中性后烘干备用。之后,将黑炭添加到沉积物中,添加量为1.0%。沉积物染毒采用湿法染毒,将50 g掺杂黑炭沉积物浸泡在含有3,6-DMP的有机溶剂中(正己烷∶二氯甲烷=2∶1)。充分搅拌混合后,放置在通风橱3 d,等溶剂挥发后,得到3,6-DMP浓度为200 μg/g的染毒沉积物。在超纯水中加入海水晶制备人工海水,使其盐度控制在30。

1.2 动力学实验与计算

将1.0 g染毒沉积物加入装有30 mL海水的锥形瓶中,置于恒温振荡器中,温度设置为30 ℃,转速为200 rpm。取样时间点为10 min、30 min、60 min、90 min、120 min、180 min、240 min,用于测定解吸曲线和解吸动力学。采用液液萃取的方式提取上清液中的3,6-DMP,平行3组实验。控制单一因素对3,6-DMP解吸影响时,分别设定pH为3、5、7、9、11,盐度为15、20、25、30、35,向溶液中通入氮气,控制溶解氧的浓度为3.0 mg/L、4.5 mg/L、6.0 mg/L、7.5 mg/L、9.0 mg/L,黑炭添加比例为0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%。

采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型拟合了 3,6-DMP 的解吸动力学曲线，探讨了沉积物中 3,6-DMP 的解吸动力学特征和可能的解吸机理。3 种模型的方程如下[15-16]：

拟一级动力学模型

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

拟二级动力学模型

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

颗粒内扩散模型

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + I \quad (3)$$

式中：q_e 和 q_t 是在平衡时刻和在 t 时刻时沉积物中污染物的解吸量（μg/g）；k_1（min^{-1}）、k_2（g/μg·h）、k_{id}（$\mathrm{mg/g \cdot min^{1/2}}$）是各个阶段的解吸速率。

1.3　等温线和热力学实验与计算

用同样的染毒方法设定 3,6-DMP 在沉积物中的浓度为 100 μg/g、150 μg/g、200 μg/g、250 μg/g、300 μg/g 进行解吸实验。选用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型，计算公式[17-18] 如下。

Langmuir 模型：

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (4)$$

Freundlich 模型：

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中：q_e 是平衡时沉积物的浓度（μg/g）；c_e 是平衡时海水中的浓度（mg/L）；q_m 是沉积物理论最大吸附量（μg/g）；K_L 是 Langmuir 常数（L/mg）；K_F 是 Freundlich 常数 [$\mu g/g \cdot (mg/L)^{1/n}$]；$1/n$ 是经验常数。

热力学计算公式如下[19-20]：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_d \quad (6)$$

$$K_d = \frac{q_e m}{c_e V} \quad (7)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

式中：ΔG、ΔH、ΔS 分别是吉布斯自由能变化（kJ/mol）、焓变（kJ/mol）、熵变（kJ/mol·K），ΔH 和 ΔS 的值通过 $\ln K_d$ - $1/T$ 线性图估算得到；K_d 是吸附分配系数；R 为理想气体常数（8.314 J/mol K）；V 是海水体积（L）；m 是沉积物质量（g）。

1.4　样品分析与数据处理

萃取剂在 40 ℃ 环境下进行旋蒸、氮吹，得到 1 mL 进样液，加入 4,4-二氟联苯作为内标物，用 0.22 μm 膜过滤到注射瓶中进行测定。其中，内标回收率范围为 91.29% ~ 106.22%。采用 Agilent 8890 气相色谱仪和 7000 D 质谱联用仪（GC-MS），配备 HP-5 质谱柱（长度 30 m，内径 0.25 mm，厚度 0.25 mm）。试验条件为初始温度 40 ℃，以 10 ℃/min 升温至 250 ℃，再以 5 ℃/min 升温至 300 ℃，持续 2 min。进样量为 1 μL。在电子冲击离子源（EI）和选择离子模式（SIM）下进行分析。建立 7 点标准曲线，拟合曲线 3,6-DMP 的相关系数大于 0.995（$R^2 > 0.995$）。通过扫描电子显微镜（SEM, TESCAN MIRA LMS, 捷克）观察黑炭的表面形貌。通过全自动比表面及孔隙度分析仪（BET, Micromeritics ASAP 2460, 美国）得出黑炭的比表面积。

2　结果与讨论

2.1　外源黑炭的添加对 3,6-DMP 释放量的影响

图 1 显示了原始沉积物、竹炭掺杂沉积物和椰壳炭掺杂沉积物中 3,6-DMP 的解吸曲线。实验条件：盐度为 30，溶解氧为 9 mg/L，pH 为 7，温度为 30 ℃，转速为 200 rpm。3 种沉积物中 3,6-DMP 都存在快速解吸和缓慢解吸两个过程。在解吸过程发生 120 min 后，A、B、C 3 种沉积物的 S_t/S_0 分别为 0.582、0.746、0.880，占据了整个解吸过程的 93.51%、95.49%、83.33%。随后沉积物中 3,6-DMP 的解吸速率变慢，直到达到解吸平衡。表明在解吸前期，沉积物外表层的目标污染物通过边界层扩散快速释放到海水中，随着时间的推移，3,6-DMP 与沉积物之间可能存在的不可逆的化学吸附导致解吸速率逐渐变慢。A、B、C 的 S_t/S_0 值在 240 min 时分别为 0.553、0.734、0.856，解吸程度为 A > B > C。表明了外源黑炭的添加明显地影响了沉积物中 3,6-DMP 的释放。并且在同一数值的黑炭添加量条件下，椰壳炭的影响作用大于竹炭。这主要是因为相比于沉积物，黑炭具有更小的粒径、更多的微孔结构。粒径越小，比表面积越大，提供的吸附位点越多，污染物也就越难以解吸。

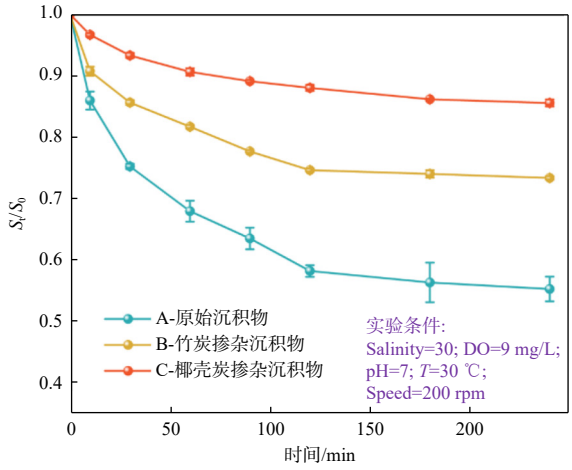
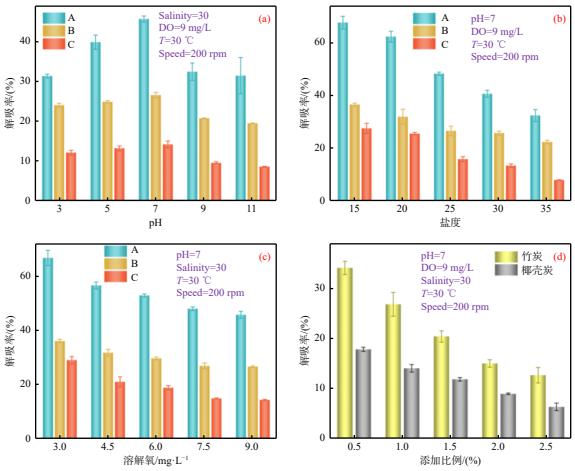


图 1 3,6-DMP 的解吸曲线

Fig. 1 Desorption curves of 3,6-DMP

2.2 环境影响因素对 3,6-DMP 释放的影响

溶液的 pH 影响系统中目标污染物的化学形态和沉积物表面的电荷[21]，还可以通过改变沉积物中有机物的含氧官能团，特别是酸性官能团的去质子化，影响沉积物对 3,6-DMP 的吸附特性和吸附能力[22]。如图 2a 所示，当 pH 为 7 时，A、B、C 中 3,6-DMP 的最大解吸率分别为 45.65%、26.49% 和 14.12%。酸性和碱性条件对 3,6-DMP 的解吸均有不同程度的抑制作用。并且，相比于酸性条件，碱性条件对 3,6-DMP 解吸的影响更为明显。酸性和碱性条件导致沉积物中有机物官能团中更多的 H^+被吸附或电离，使得沉积物颗粒上存在带正电或负电的官能团。这些带电荷的官能团吸附了更多的有机物，使有机物颗粒从沉积物中分离出来变得困难。此外，pH 也会影响颗粒大小，在较高的 pH 条件下观察到的颗粒尺寸更小[23]。这种颗粒大小的变化趋势归因于不同有机物中含氧官能团的含量。较小的颗粒尺寸对应较大的比表面积，从而增加吸附容量。因此，碱度越高，沉积物中 3,6-DMP 的解吸难度越大，吸附能力越强。



A-原始沉积物；B-竹炭掺杂沉积物；C-椰壳炭掺杂沉积物；Speed-转速

图 2 解吸影响因素

Fig. 2 Influence factors of desorption

水体中盐度通过影响 3,6-DMP 的溶解度，改变沉积物的表面电荷，最终影响沉积物中 3,6-DMP 的解吸率。如图 2b 所示，随着盐度的增加，3,6-DMP 在 3 种沉积物中的解吸率分别从 67.93%、36.72% 和27.65% 下降到32.54%、22.47% 和 8.01%。水体中离子的存在可以通过静电引力吸引水分子，导致水活度降低，水分子被捕获。因此，水分子流动性的降低限制了它们溶解疏水有机污染物的能力，并增加了 3,6-DMP 从水相中逸出的趋势[24]。二价阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}和 Cu^{2+}）能够中和沉积物表面的负电荷，从而减少 3,6-DMP 与沉积物之间的斥力[25-26]。

水体中 DO 浓度通过改变氧化还原环境影响解吸效果[27]。图 2c 结果表明，随着 DO 浓度的增加，3,6-DMP 的解吸率逐渐降低。在好氧环境中，3,6-DMP 在沉积物中的结合和固定化倾向更强。相反，在厌氧环境中，3,6-DMP 更有可能从沉积物中解吸。这一发现与观察到的氮、磷等营养物质以及重金属的释放模式一致[28-30]。氧的可用性促进了孔隙水中 NH_4^+的还原，降低了 NH_4^+在吸附位点周围的干扰，增加了沉积物对 3,6-DMP 的吸附机会。此外，在氧化环境中，3,6-DMP 主要与有机物中的官能团相互作用，使其在沉积物中更容易被固定。

图 2d 结果表明，随着黑炭添加比例的增加，3,6-DMP 的解吸率逐渐降低。竹炭和椰壳炭掺杂的沉积物中 3,6-DMP 的解吸率分别从 34.16% 和 17.85% 下降到 12.68% 和 6.34%。表明黑炭掺杂明显影响了沉积物中 3,6-DMP 的解吸。并且，椰壳炭对于 3,6-DMP 的解吸的影响更大。

2.3 等温线和热力学

不同温度条件下沉积物中 3,6-DMP 的解吸

等温线如图 3 所示，相应的拟合参数见表 1。Langmuir 模型用于描述均质位点表面的单层解吸，Freundlich 模型用于描述非理想的、不可逆的多相位点表面的多层解吸[31-32]。两种模型都能很好地拟合 3,6-DMP 解吸数据，Langmuir 模型的 R^2 为 0.967 ~ 0.999，Freundlich 模型的 R^2 为 0.961 ~ 1.000。上述结果表明，解吸过程包括单层解吸、多层解吸和化学解吸。Langmuir 模型通常用于预测最大吸附容量。A、B、C 对 3,6-DMP 的最大吸附量分别为 314.633 μg/g、538.520 μg/g 和 2105.030 μg/g。C 对 3,6-DMP 的吸附量最大，进而反映解吸最困难，这与 Freundlich 解吸等温线常数 K_F 值一致，其中 C 的 K_F 值最高。结果表明，由于外源黑炭的增加，沉积物与 3,6-DMP 之间的亲和力变得更强，椰壳炭的影响更为明显。

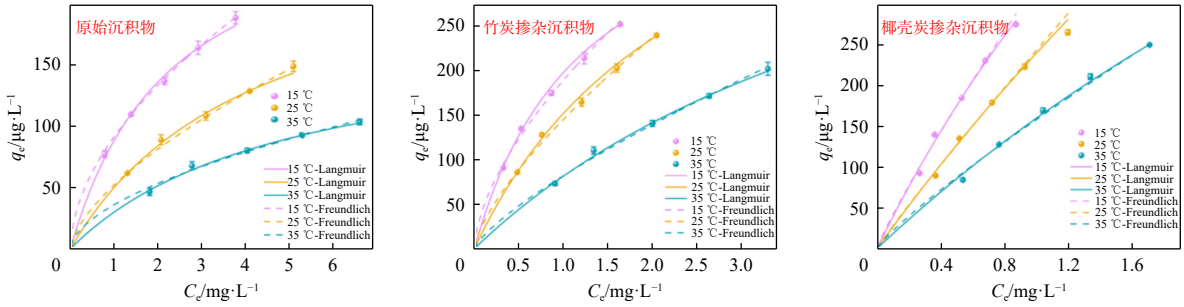


图 3　沉积物中 3,6-DMP 的拟合解吸等温线

Fig. 3　Desorption isotherms of 3,6-DMP in sediments

表 1　Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Tab.1　Langmuir and Freundlich parameters

样品	T/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		q_m/μg·g^{-1}	K_L/L·mg^{-1}	R^2	K_F/μg·g^{-1}·mg^n·L^{-n}	1/n	R^2
A	15	314.633	0.437	0.988	97.797	0.560	0.996
	25	294.806	0.233	0.999	57.062	0.665	1.000
	35	225.781	0.176	0.995	39.553	0.612	0.991
B	15	441.266	0.806	0.996	188.243	0.613	0.983
	25	526.039	0.403	0.998	144.447	0.710	0.995
	35	538.520	0.177	0.995	81.433	0.768	0.992
C	15	1387.148	0.289	0.985	324.965	0.894	0.983
	25	2105.030	0.128	0.967	242.878	0.945	0.961
	35	1227.942	0.150	0.997	157.988	0.859	0.995

表 2 为 3 种沉积物吸附 3,6-DMP 的热力学参数。当温度在 15 ℃ ~ 35 ℃ 范围时，吸附过程中，3 种沉积物中的 3,6-DMP 在不同温度下的 ΔG 值大部分为负值(除 35 ℃ 原始沉积物中的 3,6-DMP 外)。这表明沉积物中 3,6-DMP 的吸附是自发可行的[33]。ΔH 与 ΔS 小于 0，表明 3,6-DMP 在沉积物中的吸附是放热反应，相反解吸过程即为无序性增加的吸热反应。温度越高，越有利于沉积物中

表 2　热力学计算参数

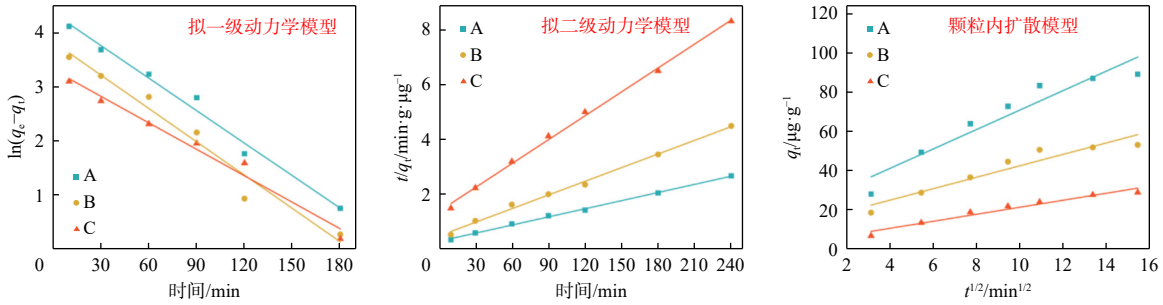
Tab.2　Thermodynamic parameters

参数	T/℃	A	B	C
ΔG /kJ·mol^{-1}	15	−2.074	−4.676	−5.909
	25	−0.748	−3.490	−5.143
	35	0.579	−2.304	−4.377
ΔH/kJ·mol^{-1}		−40.287	−38.830	−27.964
ΔS/kJ·mol^{-1}·K^{-1}		−0.133	−0.119	−0.077

3,6-DMP 的解吸，这与等温线反映的结果一致。温度是影响 3,6-DMP 水溶性的重要因素。随着温度的升高，3,6-DMP 与沉积物的结合力减弱，而与水的结合力增加，导致海水中 3,6-DMP 的浓度增加[34]。此外，温度的升高降低了 3,6-DMP 与海水之间的界面张力，有利于沉积物中 3,6-DMP 的解吸[35]。

2.4 动力学

图 4 为不同种沉积物对 3,6-DMP 进行 3 种动力学模型拟合结果，相关拟合参数见表 3。相比于拟一级动力学模型（R^2=0.958 ~ 0.983）和颗粒内扩散模型（R^2=0.898 ~ 0.949），拟二级动力学模型（R^2=0.994 ~ 0.997）更适用于沉积物中 3,6-DMP 解吸行为的拟合。A、B、C 3 种沉积物根据拟二级动力学模型计算出 3,6-DMP 的理论平衡吸附量分别为 101.215 μg/g、60.205 μg/g、34.400 μg/g，这一结果与实验结果更加接近，表明黑炭的添加限制了 3,6-DMP 在沉积物中的解吸行为。3 种沉积物的解吸速率不同于解吸量，表现为 B、C 的解吸速率大于 A。可能释放的 3,6-DMP 主要是边界外层的目标污染物，而内部的 3,6-DMP 由于黑炭的吸附难以释放，因此释放速率主要是边界外层中 3,6-DMP 的快速释放。拟二级动力学的适用表现说明沉积物对 3,6-DMP 的吸附不仅仅表现为物理吸附，更多的是化学吸附，包括矿物沉淀、离子交换和配体交换等[19]。此外，颗粒内扩散模型的拟合曲线没有与原点相交，也说明 3,6-DMP 的解吸并不仅仅受颗粒内扩散的控制，可能还受其他因素的控制。



A-原始沉积物；B-竹炭掺杂沉积物；C-椰壳炭掺杂沉积物

图 4 沉积物中 3,6-DMP 解吸的动力学模型

Fig. 4 Kinetic models of 3,6-DMP in sediments

表 3 动力学拟合参数

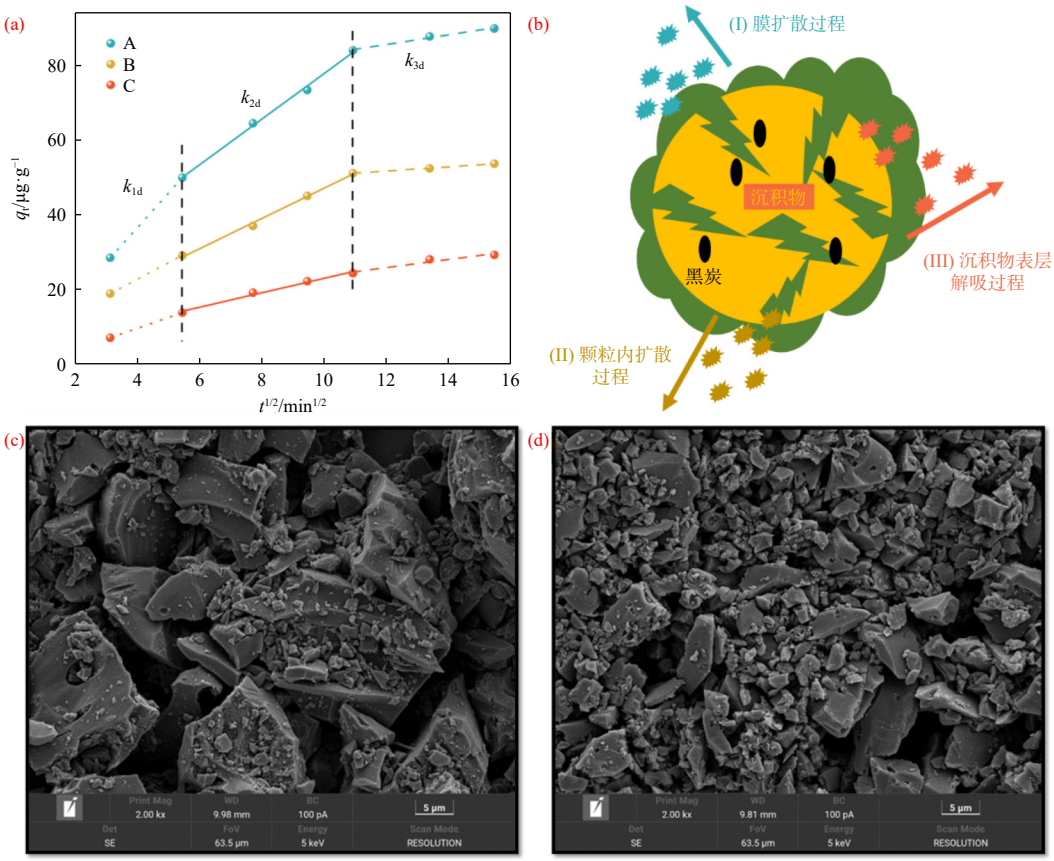
Tab.3 Kinetic parameters

样品	$q_{e,exp}$ /μg·g^{-1}	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
		$q_{e,cal}$/μg·g^{-1}	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}$/μg·g^{-1}	k_2/g·mg^{-1}·h^{-1}	R^2	I	k_{id}/mg·g^{-1}·min$^{-1/2}$	R^2
A	89.485	78.466	0.020	0.983	101.215	0.020	0.997	21.128	4.979	0.898
B	53.296	46.164	0.021	0.958	60.205	0.034	0.994	13.129	2.93	0.900
C	28.863	27.509	0.016	0.973	34.400	0.037	0.997	3.293	1.795	0.949

2.5 解吸机理

为了进一步确定 3,6-DMP 的解吸过程，运用颗粒内扩散模型将数据拟合为 3 个阶段，以描述 3,6-DMP 在沉积物表面扩散的不同阶段。颗粒内扩散模型及参数如图 5a 和表 4 所示。解吸过程被划分为 3 个明显的区域：快速上升区、缓慢上升区和平滑区。快速上升区是与颗粒物结合的污染物能快速、容易地解吸到海水中，对应膜扩散过程，A、B、C 3 种颗粒物中 3,6-DMP 解吸的 k 值分别达到了 9.273 μg/g·min$^{1/2}$、4.418 μg/g·min$^{1/2}$、2.901 μg/g·min$^{1/2}$，主要通过沉积物颗粒的外壳和大孔扩散。污染物与沉积物的相互作用较弱，解吸速率较快（图 5b 阶段 I）。缓慢上升区为解吸速率较慢的时间段，为颗粒间扩散过程，k 值分别降低了 6.110 μg/g·min$^{1/2}$、4.057 μg/g·min$^{1/2}$、1.933 μg/g·min$^{1/2}$，主要是通过

沉积物微孔扩散[36]。微孔中的毛细阻力抑制了 3,6-DMP 的解吸，导致解吸速率降低（图 5b 阶段 II）。在平滑区，3,6-DMP 处于一个平衡的过程，剩余的 3,6-DMP 被紧紧吸附在沉积物颗粒表面，导致解吸困难，k 值在 1 μg/g·min$^{1/2}$左右（图 5b 阶段 III）。在该区域，沉积物与 3,6-DMP 之间的化学吸附力对解吸速率的影响较大[37]。



A-原始沉积物；B-竹炭掺杂沉积物；C-椰壳炭掺杂沉积物

图 5　(a)解吸示意图；(b)颗粒内扩散分阶段示意图；(c)竹炭 SEM 图；(d)椰壳炭 SEM 示意图

Fig. 5　(a) Schematic of desorption; (b) Schematic of intraparticle diffusion in different stages; (c) SEM image of bamboo charcoal; (d) SEM schematic of coconut shell charcoal

表 4　不同阶段颗粒内扩散模型参数

Tab.4　Intraparticle diffusion parameters in different stages

样品	阶段 I			阶段 II			阶段 III		
	I_1	k_{1d}/μg·g^{-1}·min$^{-1/2}$	R^2	I_2	k_{2d}/μg·g^{-1}·min$^{-1/2}$	R^2	I_3	k_{3d}/μg·g^{-1}·min$^{-1/2}$	R^2
A	−1.241	9.273	1.000	16.150	6.110	0.995	69.590	1.297	0.978
B	4.526	4.418	1.000	6.038	4.057	0.994	44.574	0.560	0.991
C	−2.509	2.901	1.000	3.193	1.933	0.983	12.263	1.096	0.891

解吸速率的大小为 $k_{1d} > k_{2d} > k_{3d}$，表明沉积物与 3,6-DMP 之间的化学吸附力是主要的解吸限制因素，其次是孔隙尺度效应和浓度差或自由扩散驱动的膜扩散。不同黑炭添加到沉积物中对于 3,6-DMP 的解吸的影响具有较大的差异。通过 SEM 观察得知，椰壳炭相比于竹炭，孔隙更多，粒径更小。物质粒径越小，比表面积越大，能吸附更多的目标污染物，导致解吸更为困难[38]。

为了进一步验证，测试了两种黑炭的比表面积，竹炭和椰壳炭的比表面积分别为 132.9945 m²/g 和 1283.9648 m²/g，进一步说明了椰壳炭具有更大的比表面积，为污染物提供了更多的吸附位点。因此，椰壳炭掺杂的沉积物中的 3,6-DMP 更难解吸。

3 结 论

（1）3 种沉积物的比较结果表明，外源黑炭的添加对沉积物中 3,6-DMP 的释放有很大的影响，黑炭的添加抑制了 3,6-DMP 的解吸。由于椰壳炭具有更小的粒径和更多的孔隙，导致其有更大的比表面积，造成了更强的解吸限制性。环境因素对 3,6-DMP 解吸的影响有明显的差异。强酸、强碱环境均不利于 3,6-DMP 的解吸。低盐、低氧环境有利于 3,6-DMP 的解吸。

（2）解吸过程是自发的吸热反应，温度越高，3,6-DMP 与沉积物的结合力减弱，而与水的结合力增加。因此，温度的升高有利于 3,6-DMP 的解吸。此外，等温线表明解吸过程包括单层解吸、多层解吸和化学解吸。

（3）3,6-DMP 的解吸存在 3 个区域：快速上升区、缓慢上升区和平滑区，解吸速率逐渐下降。表明沉积物与 3,6-DMP 之间的化学吸附力是主要限制因素，其次是孔隙尺度效应和浓度差驱动。

（4）本研究为了解 SPAHs 的解吸过程提供了理论依据和技术支持，对近海沉积物的新污染物管控具有重要意义。依据黑炭对 SPAHs 强有力的吸附性能，可以将黑炭作为一种经济高效的污染修复材料应用于新污染物的去除中。

参考文献：

[1] 葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 等. 新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为 [J]. 环境科学, 2023, 44(07): 3957-3969.

[2] BANDOWE B A M, MEUSEL H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review [J]. Science of The Total Environment, 2017, 581/582: 237-257.

[3] 程鹏飞, 王泽铭, 赵旭强, 等. 土壤中多环芳烃衍生物污染特征及迁移转化 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(03): 1562-1574.

[4] CHEN X W, VIONE D, BORCH T, et al. Nano-MoO_2 activates peroxymonosulfate for the degradation of PAH derivatives[J]. Water Research, 2021, 192: 116834.

[5] QIAO M, QI W X, LIU H J, et al. Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant[J]. Water Research, 2014, 52: 11-19.

[6] YOON S J, HONG S, LEE J, et al. Historical trends of traditional, emerging, and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons recorded in core sediments from the coastal areas of the Yellow and Bohai seas[J]. Environment International, 2023, 178: 108037.

[7] GU Y G, LIN Q, LU T T, et al. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Nan'ao Island, a representative mariculture base in South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 75(1/2): 310-316.

[8] MU J, CHEN Y, SONG Z, et al. Effect of terminal electron acceptors on the anaerobic biodegradation of PAHs in marine sediments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 438: 129569.

[9] DUAN L, ZHONG J Y, YING Y Q, et al. Preferential association of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with soil colloids at an e-waste recycling site: Implications for risk of PAH migration to subsurface environment[J]. Science of The Total Environment, 2023, 889: 164222.

[10] YANG Z F, FENG J L, NIU J F, et al. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension[J]. Environmental Pollution, 2008, 155(2): 366-374.

[11] 曾超怡, 徐 辉, 许 岩, 等. 长江重点江段水体中多环芳烃及其衍生物的分布及健康风险 [J]. 环境科学学报, 2021, 41(12): 4932-4941.

[12] LIU X Y, LI Y L, LIN T, et al. Characterizing sedimentary black carbon in the Pearl River Estuary, Southern China[J]. Marine Chemistry, 2024, 261: 104383.

[13] LI H L, ZHANG R J, YAN A N, et al. Black Carbon in Deep-Sea Seamount Sediment Cores: Vertical Variation and Non-negligible Char Black Carbon[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(39): 14602-14610.

[14] HU L M, SHI X F, BAI Y Z, et al. Distribution, input pathway and mass inventory of black carbon in sediments of the Gulf of Thailand, SE Asia[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2016, 170: 10-19.

[15] WU F C, TSENG R L, HUANG S C, et al. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1/2/3): 1-9.

[16] SIMONIN J P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 254-263.

[17] GAO Y, KAN A T, TOMSON M B. Critical Evaluation of Desorption Phenomena of Heavy Metals from Natural Sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5566-5573.

[18] ZOU J L, DAI Y, WANG X, et al. Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity[J]. Bioresource Technology, 2013, 142: 209-217.

[19] LIU Q S, ZHENG T, WANG P, et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(2/3): 348-356.

[20] LI Y T, ZHANG J J, LI Y H, et al. Treatment of soil contaminated with petroleum hydrocarbons using activated persulfate oxidation, ultrasound, and heat: A kinetic and thermodynamic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131336.

[21] OLOLADE I A, ADEOLA A O, OLADOJA N A, et al. In-situ modification of soil organic matter towards adsorption and desorption of phenol and its chlorinated derivatives[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 3485-3494.

[22] ADEOLA A O, FORBES P B C. Influence of natural organic matter fractions on PAH sorption by stream sediments and a synthetic graphene wool adsorbent[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 21: 101202.

[23] SONG X W, ZHANG L, CAO Y W, et al. Effect of pH and temperatures on the fast precipitation vaterite particle size and polymorph stability without additives by steamed ammonia liquid waste[J]. Powder Technology, 2020, 374: 263-273.

[24] YOU C, JIA C X, PAN G. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1343-1347.

[25] DU Z W, DENG S B, BEI Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 443-454.

[26] AHMED M B, JOHIR M A H, MCLAUGHLAN R, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in soil and sediments: Occurrence, fate, remediation and future outlook[J]. Science of The Total Environment, 2020, 748: 141251.

[27] GU Y Y, WU Z Z, SHEN Y Y, et al. Efficient Fenton-like degradation of tetracycline by stalactite-like CuCo-LDO/CN catalysts: The overlooked contribution of dissolved oxygen[J]. Chemosphere, 2023, 338: 139540.

[28] TSUJI H, FUNAKI H, WATANABE M, et al. Effects of temperature and oxygen on ^{137}Cs desorption from bottom sediment of a dam lake[J]. Applied Geochemistry, 2022, 140: 105303.

[29] KANG M X, TIAN Y M, PENG S, et al. Effect of dissolved oxygen and nutrient levels on heavy metal contents and fractions in river surface sediments[J]. Science of The Total Environment, 2019, 648: 861-870.

[30] WANG S R, JIN X C, BU Q Y, et al. Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 316(1/2/3): 245-252.

[31] LI N, LI X, WANG C P, et al. Desorption of Cd(II) from tourmaline at acidic conditions: kinetics, equilibrium and thermodynamics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 30-36.

[32] LIU X, SHAO Z Y, WANG Y X, et al. New use for Lentinus edodes bran biochar for tetracycline removal[J]. Environmental Research, 2023, 216: 114651.

[33] MA Y M, CAO Y, YANG Y, et al. Thermodynamic analysis and molecular dynamic simulation of the solubility of vortioxetine hydrobromide in three binary solvent mixtures[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 272: 676-688.

[34] CORNELISSEN G, VAN NOORT P C M, PARSONS J R, et al. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(2): 454-460.

[35] LIU X W, ZHENG M G, WANG L, et al. Sorption behaviors of tris-(2, 3-dibromopropyl) isocyanurate and hexabromocyclododecanes on polypropylene microplastics[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 135: 581-586.

[36] 安显金, 李　维. 非溶解态胡敏酸对土壤中硬碳有机质解吸多环芳烃的影响 [J]. 地球与环境, 2019, 47(05): 707-716.

[37] FENG X N, GUO S H, WEN F S, et al. New insight into desorption behavior and mechanism of oil from aged oil-contaminated soil in microemulsion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 451: 131108.

[38] 黄肖萌, 高良敏. 持久性有机污染物在环境中的迁移转化影响机制研究 [J]. 广东化工, 2017, 44(03): 81-82.

（本文编辑：胡莹莹）