

# 有机修饰壤土总酸度和电荷性质的初步研究\*

孟昭福<sup>1</sup> 李荣华<sup>1</sup> 龚 宁<sup>1</sup> 张增强<sup>1</sup> 张一平<sup>2</sup>

(1 西北农林科技大学理学院, 陕西杨凌 712100)

(2 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

## TOTAL ACIDITY AND SURFACE CHARGE CHARACTERISTICS OF ORGANICALLY MODIFIED LOU SOIL

Meng Zhaofu<sup>1</sup> Li Ronghua<sup>1</sup> Gong Ning<sup>1</sup> Zhang Zengqiang<sup>1</sup> Zhang Yiping<sup>2</sup>

(1 College of Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2 College of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

关键词 有机修饰土; 表面特征; 电荷; 壤土  
中图分类号 S153 文献标识码 A

土壤表面电荷特性是土壤十分重要的表面特性参数,其不但与土壤溶液中阴阳离子的吸附与解吸具有直接的关系,同时土壤中的离子扩散、土壤有机-无机复合体的形成以及土壤的水分性状在不同程度上也均受到土壤胶体表面电荷性质的影响。

近年来国内外开始研究应用阳离子型表面活性剂对黏土矿物或土壤进行修饰,以增大对土壤中有机污染物的吸附能力<sup>[1, 2]</sup>,由于采用表面活性剂能够使得土壤的表面疏水性增加而亲水性减弱,其表面电荷性质也必然发生相应的变化,而这种变化对土壤中有有机、重金属污染物的吸附固定将会产生本质的影响<sup>[3-7]</sup>。因此,研究土壤表面修饰后土壤电荷特性的变化,对于深入了解土壤表面修饰的机理,从理论上探讨修饰土样对于污染物的作用机制具有重要作用。

对于土壤电荷特性的研究目前内容较多,邵宗臣<sup>[8]</sup>研究了土壤中水合氧化物的表面电荷,刘冬碧等<sup>[9]</sup>对中南地区几种土壤的表面电荷特性进行了研究。Erdemoglu等<sup>[10]</sup>研究了重金属离子和草酸对磁铁矿 Zeta 电位影响,并提出了三种铅离子吸附对表面电荷影响的机理。pH < 5 时铅离子与氢离子竞争吸附,在 5 < pH < 6 时铅离子为表面吸附和表面沉淀,而当 pH > 6 时则以铅离子氢氧化物沉淀

为主。草酸通过与铁络合可以改变磁铁矿的表面电荷,使表面反转为负 Zeta 电位,因此重金属离子的吸附会由于草酸的存在而改变。Alkan 等<sup>[11]</sup>研究了高岭石在单价和多价电解质溶液中的电动力学的影响,认为固体浓度不影响高岭石的 Zeta 电位,而 pH 强烈地影响高岭石的 Zeta 电位,单价阳离子和阴离子,以及二、三价阴离子对高岭石的 Zeta 电位的影响没有差别,但二价、三价阳离子却可以使界面电荷由负到正。Chouver 等<sup>[12]</sup>认为所用土壤的表面电荷性质与有机碳、铁、铝氧化物成分没有明显的关系,而含有锰氧化物的土壤的零电荷点低于其他三种土壤,2:1 矿物中的少量结构电荷对于表面电荷性质有着显著的影响。Seta 等<sup>[13]</sup>电位滴定结果表明,胶体的水分散性由其矿物组成和表面电荷大小所决定。其他学者也研究了 pH<sup>[14]</sup>、离子强度<sup>[14]</sup>、土层<sup>[15]</sup>、作物残留<sup>[16]</sup>、碳酸盐<sup>[17]</sup>等条件对表面电荷特性的影响。

土壤有机修饰后表面电荷变化的研究报道不多, Sanchez Martin 等<sup>[18]</sup>研究了十烷基三甲基溴化铵 (ODTMA) 改性蒙脱、伊利等黏粒矿物以吸附杀虫剂。结果发现,吸附杀虫剂的  $K_d$  值与黏粒矿物的电荷密度有显著正相关,电荷密度高,ODTMA 吸附密度大,可形成有机相对杀虫剂产生吸附。Rytwo

\* 国家自然科学基金项目 (40301021) 和西北农林科技大学青年学术骨干支持计划资助

作者简介:孟昭福 (1968 ~),男,博士,副教授,主要从事土壤环境化学与土壤修复方面的研究。E-mail: zmeng1996@263.net

收稿日期: 2007 - 02 - 12; 收到修改稿日期: 2007 - 05 - 14

等<sup>[19]</sup>研究表明,杀虫剂 Pendimethalin可通过硝基和甲基被吸附在蒙脱石表面,吸附的有机阳离子可以造成黏粒层间脱水,使得疏水性增加,同时也使得表面电荷发生改变。Tombacz等<sup>[20]</sup>的研究也有相似的结果,他认为有机物覆盖在土壤颗粒上影响着黏粒颗粒的空间和静电稳定性。Xu等<sup>[21]</sup>研究了低分子量有机酸对可变电荷土壤表面电荷的影响,结果表明有机阴离子会导致土壤负电荷增加和正电荷减少,正电荷减少程度要大于负电荷增加的程度,随pH增加,负电荷增加而正电荷减少,电荷不变化量与铁氧化物成分密切相关。本文作者<sup>[22]</sup>对于有机修饰土的CEC和比表面特性进行了系统的研究。

综上所述,土壤表面电荷特性的研究报道虽然较多,但对于有机修饰土表面电荷特性的系统研究目前还未见报道。本文主要以不同电荷性质、不同

碳链长度的有机表面修饰剂对壤土耕层、黏化层土样进行表面修饰,系统研究其表面电荷特征的变化,力图从微观角度为有机修饰土中有机污染物、重金属污染物行为特性的研究提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供试土样为黄土母质的壤土耕层、黏化层两次土样。阳离子型的表面修饰剂采用分子结构相似的长碳链的十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, AR)和短碳链的四甲基胺(TMA, AR),阴离子型表面修饰剂采用长碳链的十二烷基磺酸钠(SDS, AR)。供试土样基本理化性质和三种表面修饰剂的基本性质见表1和表2<sup>[22]</sup>。

土壤表面修饰采用湿法<sup>[22]</sup>。

表1 供试土样基本理化性质

土壤	pH	黏粒 (<0.01 mm) (g kg <sup>-1</sup> )	OM (g kg <sup>-1</sup> )	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	CaCO <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	土壤矿物组成
壤土耕层	8.66	452.2	11.2	20.60	75.5	蒙脱、伊利为主,含少量
壤土黏化层	8.24	530.4	8.8	28.09	3.20	钠长石,方解石

表2 表面修饰剂基本性质

表面修饰剂	分子式	电荷性质	20 水中溶解度 (g L <sup>-1</sup> )	熔点 ( )	CMC (mol L <sup>-1</sup> )
十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	正电荷	13	248~250	9.2 × 10 <sup>-4</sup>
四甲基胺(TMA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	正电荷	600	420	—
十二烷基磺酸钠(SDS)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	负电荷	420	140	9.8 × 10 <sup>-3</sup>

注:CMC为表面修饰剂的临界胶束浓度

### 1.2 实验设计

以壤土耕层、黏化层土壤为供试土样,按土样CEC各以25%、50%、100%、150%、200%比例CTMAB、50%比例TMA、50%比例SDS、100%比例CTMAB+20%比例SDS进行修饰。以未修饰原土为对照,每个处理设4个重复。

不同类型修饰剂的加入量均按公式  $W = m \times \text{CEC} \times M \times 10^{-5} \times R$  计算。式中,  $W$  为表面修饰剂质量,  $g$ ;  $m$  为土样质量,  $g$ ; CEC为被修饰土样的阳离子代换量,  $\text{cmol kg}^{-1}$ ;  $M$  为修饰剂的摩尔质量,  $\text{g mol}^{-1}$ ;  $R$  为修饰比例。

为叙述简便,未修饰土样以CK表示,CTMAB、

SDS、TMA、CTMAB+SDS修饰土样分别以CB、DS、MA、CS表示,同时在表示修饰土样种类符号前面添加数字表示修饰比例。土样符号构成如下:修饰比例+修饰剂种类,如50CB。

### 1.3 实验方法

1.3.1 表面总酸度测定 称取0.5g供试氢铝型表面土壤样品3份,加入20ml 0.1mol L<sup>-1</sup>NaOH中和土壤,离心分离后取10ml离心液,离心液中与土样反应后剩余的NaOH用0.1mol L<sup>-1</sup>HCl返滴定至酚酞终点,不加土样作空白总酸度,计算按公式  $N_s (\text{mmol g}^{-1}) = (V_{\text{HCl}}^{\text{空白}} - V_{\text{HCl}}^{\text{上清液}}) \times c_{\text{HCl}} \times 2 / W_{\text{soil}}$  式中,  $V_{\text{HCl}}^{\text{空白}}$ 、 $V_{\text{HCl}}^{\text{上清液}}$  分别为滴定空白、土样离心液消耗的

盐酸溶液体积, ml;  $c_{\text{HCl}}$  为盐酸浓度,  $\text{mol L}^{-1}$ ;  $W_{\text{soil}}$  为土样质量, g

氢型土样的制备是将未修饰的壤土耕层、黏化层土样以及修饰后的壤土耕层、黏化层各修饰土样均以足量 HCl 除去碳酸钙, 使土样表面成为氢铝型表面 (土样悬液的 pH 为 6.0 ~ 6.5), 以去离子水洗至无  $\text{Cl}^-$ , 电渗析除去游离的离子, 50 °C 烘干, 过 60 目尼龙筛备用。

**1.3.2 表面电荷测定**  $\text{CEC}_{8.2}$ 、 $\text{CEC}_p$  的测定采用 Mehlich 法<sup>[23]</sup>。按其定义, 将用酸除去负电荷点位上的阳离子后的土壤, 从  $\text{BaCl}_2$  溶液中吸着的  $\text{Ba}^{2+}$  的量代表永久负电荷数量 ( $\text{CEC}_p$ ); 用从 pH 8.2 的  $\text{BaCl}_2$ -TEA (三乙醇胺) 溶液中吸着的  $\text{Ba}^{2+}$  的量代表全部永久电荷和大部分可变电荷数量 ( $\text{CEC}_{8.2}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面总酸度

供试土样表面总酸度的测定结果见表 3。定义土样表面的总酸度为在供试土样中加入 NaOH 溶液, 土样所消耗的溶液中的  $\text{OH}^-$  离子的量。对于给定的氢型土样来说, 一方面土样负电荷点位上吸附的  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  离子反应, 另一方面土样中所可能含有的正电荷吸附点位也可能吸附  $\text{OH}^-$  离子而造成

上清液中  $\text{OH}^-$  离子浓度的降低, 同时也不排除土样中腐殖酸成分的溶出对  $\text{OH}^-$  离子的消耗。

**2.1.1 不同修饰剂的影响** 由表 3 可见, 不同修饰剂在相同的修饰比例 (50%) 下, 均使得供试土样的总酸度呈下降趋势, 耕层供试土样的总酸度具有  $\text{CK} > 50\text{MA} > 50\text{DS} > 50\text{CB}$  的变化顺序, 而黏化层的变化顺序为  $\text{CK} > 50\text{DS} > 50\text{MA} > 50\text{CB}$ , 二者略有不同。从修饰剂碳链长度角度考虑, 两种不同碳链长度的阳离子型表面修饰剂修饰壤土耕层、黏化层的结果均是 TMA 修饰土样的总酸度大于 CTMAB 修饰土样, 而对于同为长碳链的带不同电荷的两种修饰剂而言, SDS 修饰土样其总酸度均高于 CTMAB, 说明修饰剂的长碳链及正电荷对降低总酸度的影响要大于短碳链及负电荷的影响, 该结果与长碳链阳离子型表面修饰剂具有 CEC 掩盖效应的机制相吻合<sup>[22]</sup>。

**2.1.2 修饰比例的影响** 以不同修饰比例 CTMAB 对土样进行修饰, 耕层和黏化层土样的总酸度均呈随修饰比例增大而降低的变化规律, 同时曲线呈现两段型的下降趋势, 在低修饰比例 (25% ~ 50%) 时耕层、黏化层总酸度下降较快, 数值差异显著, 随后随修饰比例的增大下降变缓 (表 3), 可见, 50% 比例也成为特征的转折点, 与  $\text{CEC}^{[22]}$  表现出类似的变化规律。

表 3 供试土样的总酸度和表面电荷

处理	耕层			黏化层		
	总酸度 ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$\text{CEC}_{8.2}$ ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	$\text{CEC}_p$ ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	总酸度 ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$\text{CEC}_{8.2}$ ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	$\text{CEC}_p$ ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )
CK	0.360 a	348.9 a	202.7 a	0.373 a	350.5 a	233.5 a
25CB	0.312 b	166.5 c	144.4 b	0.314 b	182.9 de	188.2 b
50CB	0.277 c d	146.9 c	87.4 d	0.254 c	165.0 e	168.6 c
100CB	0.269 d	121.4 d	44.0 f	0.245 c	142.1 f	144.4 d
150CB	0.259 de	91.4 e	67.8 e	0.186 d	113.4 g	96.7 e
200CB	0.242 e	114.4 d	67.7 e	0.155 d	110.6 g	64.7 f
120CS	-	256.3 b	68.9 e	-	193.4 d	76.1 f
50MA	0.304 b	269.2 b	116.2 c	0.308 b	223.0 c	129.4 d
50DS	0.296 bc	343.0 a	106.5 c	0.368 a	296.5 b	142.5 d

注: 表中数据按列进行方差分析和多重比较, 同列带有相同后缀字母的数字表示在  $p=0.05$  水平上不具有显著性差异

由于荷正电荷的表面修饰剂和净负电的土样表面可以发生电性吸引, 修饰到土样表面的长碳链阳离子型表面修饰剂的长碳链可以通过疏水键相互结合, 在土样表面形成的有机相对土样表面产生掩盖作用, 造成总酸度随修饰比例的增大而减小。

短碳链的 TMA 不能在土样表面形成有机相, 其对于土样表面也不具有 CTMAB 所具有的掩盖作用, 荷负电的阴离子型表面修饰剂 SDS 虽然碳链长度较长, 具有形成疏水有机相的条件, 但由于土样表面带有净负电, 其对 SDS 吸附较少, 因此表现出 TMA、

SDS对总酸度影响均小于CTMAB的结果。该结果可为CEC的掩盖效应所佐证<sup>[22]</sup>。

虽然CTMAB修饰比例在0%~100%之间,总酸度在两个层次土样之间总体上差异不大,但当修饰比例达到150%开始,两层次土样之间总酸度开始呈现显著性差异(150CB,  $F = 23.83^*$ ,  $p = 0.039$ ; 200CB,  $F = 18.97^*$ ,  $p = 0.049$ ),黏化层的总酸度小于耕层的结果说明黏化层土样总酸度随修饰比例增大比耕层下降要快。这种变化趋势可能是由于黏化层土样的CEC较大,按相同的CEC比例加入的CTMAB的量较之于耕层要大,而且随修饰比例增大黏化层比耕层多添加的CTMAB的绝对量就越大,因此长碳链对土样总酸度的掩盖效应就越大,故此黏化层的总酸度的下降较耕层快。

## 2.2 表面电荷

以Mehlich法测定各供试土样 $CEC_{8.2}$ 、 $CEC_p$ 的结果也均列于表3。

**2.2.1 修饰剂对表面电荷的影响** 表3可见,土样表面的负电荷总量 $CEC_{8.2}$ ,相同修饰比例(50%)的不同类型修饰剂修饰的两层次土样具有相似的变化趋势,均为 $CK > 50DS > 50MA > 50CB$ 高低顺序。从电荷数量的大小来看,除耕层50DS土样的 $CEC_{8.2}$ 下降的不显著外(1.6%),其余与相应的CK土样比较均显著下降,耕层50MA土样的 $CEC_{8.2}$ 较CK土样减小了22.8%,黏化层50DS土样和50MA土样的 $CEC_{8.2}$ 较未修饰原土分别减小了15.4%和36.4%,而50CB土样耕层、黏化层则分别减小了57.9%、52.9%。

土样表面永久负电荷数量 $CEC_p$ 结果显示(表3),在相同的修饰比例下,不同修饰剂也均使土样表面的 $CEC_p$ 显著减小,表现出与 $CEC_{8.2}$ 的一致性,这与恒电荷壤土土样以永久电荷表面为主的性质相符合。但相同修饰比例不同修饰剂之间却差异不同,TMA、SDS修饰土样的 $CEC_p$ 的结果之间差异不大,而二者与50CB土样 $CEC_p$ 的结果之间却差异显著,耕层50CB土样显著小于TMA和SDS处理,而黏化层土样却显示出相反的结果。

除黏化层土样中50CB土样的 $CEC_p$ 的结果外,前述50%比例不同修饰剂修饰的两层次土样中 $CEC_{8.2}$ 的结果、两层次土样中50MA与50DS的 $CEC_p$ 结果以及耕层50CB土样中 $CEC_p$ 显著小于50MA与50DS土样的结果,均证实以前研究<sup>[22]</sup>中SDS、TMA对CEC测定结果影响较小而CTMAB影响较大的结论,并与总酸度的结果符合良好,相互

印证。

**2.2.2 修饰比例对土样表面电荷的影响** 表3结果表明,除耕层200CB土样外,两层次土样表观总负电荷数量( $CEC_{8.2}$ )和永久电荷数量( $CEC_p$ )总体上均呈现随修饰比例的增大而下降的趋势,在25%CTMAB修饰时 $CEC_{8.2}$ 下降较快,随后随修饰比例的增加下降变缓,与总酸度和 $CEC$ <sup>[22]</sup>的变化趋势完全相同,同时两土层不同修饰比例 $CEC_{8.2}$ 大小顺序的变化规律也完全相同(相关系数为0.945\*\*),表现出良好的一致性。

比较100%比例CTMAB与100%CTMAB+20%SDS的表观负电荷数量(表3),可见两个土壤层次也均具有相同的结果,在100%CTMAB修饰的基础上再以20%SDS混合修饰,两土层修饰土样表观总负电荷( $CEC_{8.2}$ )均显著增加,显然这种增加来源于以疏水键吸附的SDS所带负电荷的贡献。

结合前文<sup>[22]</sup>研究结果可以看出,从不同比例CTMAB修饰土样的 $CEC$ 、比表面<sup>[22]</sup>、总酸度、表观负电荷总量( $CEC_{8.2}$ )等参数的变化特征可见,这些参数相互佐证,50%比例是调控这些表面参数变化特征的一个临界比例,添加CTMAB量小于此临界比例(特别是小于25%比例)时,随添加浓度的增大,这些参数的变化率较大,超过此临界比例时,这些参数的变化率显著减小,因此50%比例是CTMAB对供试土样修饰的一个特征修饰用量比例,该比例可能是CTMAB从离子交换吸附为主到疏水键结合吸附机制转换过程中的转换点。

## 参考文献

- [1] Boyd SA, Lee J-F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 1988, 333: 345~347
- [2] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展. *环境化学*, 1997, 16(1): 1~13
- [3] Redding A Z, Burns S E. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 250(1): 261~264
- [4] 陈宝梁, 朱利中, 林斌, 等. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚. *土壤学报*, 2004, 41(1): 148~151
- [5] Koh S-M, Dixon J B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science*, 2001, 18: 111~122
- [6] Haggerty G M, Bowman R S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 452~458
- [7] 孟昭福, 张一平. 有机修饰土对镉离子的吸附及温度效应. *土壤学报*, 2005, 42(2): 238~246

- [ 8 ] 邵宗臣. 土壤中水合氧化物型表面的化学区分 . 表面电荷. 土壤学报, 1990, 27 (2): 159 ~ 164
- [ 9 ] 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡, 等. 中南地区几种土壤的表面电荷特性 . 氧化铁铝对土壤表面电荷性质的影响. 土壤学报, 2001, 38 (1): 123 ~ 127
- [ 10 ] Erdemoglu M, Sarikaya M. Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300 (2): 795 ~ 804
- [ 11 ] Alkan M, Demirbas O, Dogan M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2005, 83: 51 ~ 59
- [ 12 ] Chorover J, Sposito G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (5): 875 ~ 884
- [ 13 ] Seta A K, Karathanasis A D. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. *Geoderma*, 1996, 74: 255 ~ 266
- [ 14 ] Tsuchida H, Ooi S, Nakaishi K, *et al*. Effects of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite. *Colloids and Surfaces A*, 2005, 265: 131 ~ 134
- [ 15 ] Auxtero E, Madeira M, Sousa E. Variable charge characteristics of selected andisols from the Azores, Portugal. *Catena*, 2004, 56: 111 ~ 125
- [ 16 ] Nkhalamba J W, Rowell D L, Pilbeam C J. The development and contribution of surface charge by crop residues in two Malawian acid soils. *Geoderma*, 2003, 115: 281 ~ 302
- [ 17 ] Davranche M, Beaufreton S, Bollinger J C. Influence of carbonates on the surface charge of a natural solid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 249 (1): 113 ~ 118
- [ 18 ] SanchezMartin M J, Rodriguez-Cruz M S, Andrades M S, *et al*. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science*, 2006, 31: 216 ~ 228
- [ 19 ] Rywo G, Gonen Y, Afuta S, *et al*. Interactions of pendimethalin with organo-montmorillonite complexes. *Applied Clay Science*, 2005, 28: 67 ~ 77
- [ 20 ] Tombacz E, Szekeres M, Baranyi L, *et al*. Surface modification of clay minerals by organic polyions. *Colloids and Surfaces A*, 1998, 141 (3): 379 ~ 384
- [ 21 ] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264 (2): 322 ~ 326
- [ 22 ] 孟昭福, 张一平, 郭仲义. 有机修饰壤土表面特性的研究 I. CEC和比表面. 土壤学报, 2008, 45 (2): 370 ~ 374
- [ 23 ] 熊毅, 等编. 土壤胶体 (第二册). 北京: 科学出版社, 1985. 399 ~ 400