

不可提取态有机质对菲和萘的吸附过程的影响*

梁重山¹ 党志² 刘丛强¹ 黄伟林³

(1 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

(2 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510641)

(3 Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswicks, USA)

EFFECT OF INEXTRACTABLE ORGANIC MATTER ON SORPTION
OF PHENANTHRENE AND NAPHTHALENE BY BASE-TREATED SOILLiang Chongshan¹ Dang Zhi² Liu Congqiang¹ Huang Weilin³

(1 State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

(2 College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(3 Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswicks, USA)

关键词 菲; 萘; 非线性吸附

中图分类号 S131.3

文献标识码

A

土壤对疏水性有机污染物的吸附实际上是土壤中矿物和有机质两部分共同作用的结果。土壤有机质的作用相当重要, 因为与矿物相比, 它通常对疏水性有机污染物具有较大的热力学亲和力。因此, 土壤吸附有机污染物机理的研究主要是从土壤有机质的角度进行的^[1-5]。土壤有机质组成复杂, 主要包括非特异性有机质和腐殖质^[6], 其中腐殖质约占有机质总量的 50%~80%, 包括胡敏酸、富里酸和胡敏素。早期的实验研究认为疏水性有机污染物在土壤有机质相中表现为线性分配, 可以用平衡分配系数来描述^[4]。但是, 随着实验研究的深入, 平衡分配模型不能合理解释疏水性有机污染物的一些吸附特征, 如非线性吸附、溶质竞争吸附以及解吸过程的滞后现象等。后来, Weber 和 Huang^[2] 提出土壤吸附有机污染物的三端元模型。同时 Pignatello 和 Xing^[1,5] 提出双模式吸附模型。都认为土壤有机质存在明显的不均匀性, 并且提出了“软碳”与“硬碳”的概念。“软碳”中对有机污染物的吸附以线性分配吸附为主, 而“硬碳”相中的吸附则表现为非线性吸附, 存在解吸过程的滞后现象。最近的研究表明^[7-10] 土壤存在一些不同于普通腐殖质的含碳物质, 包括油页

岩、硬煤、干酪根和黑碳等。最近研究甚至认为土壤中的非理想行为是这些少量含碳物质存在所导致的^[9-13]。目前, 对非线性吸附的机理仍缺乏统一的认识, 并且大部分工作是基于复杂程度相对较低, 易于提取的土壤有机质部分(主要是胡敏酸和富里酸)。对不可提取态有机质(主要是胡敏素), 由于含量较低, 又缺乏有效的提取方法, 对其吸附行为的研究则相对较少。因此, 很有必要研究土壤中不可提取态有机质(主要是胡敏素)对有机污染物的吸附行为。

本研究中采用两种无机提取剂提取出可提取态有机质(主要是胡敏酸和富里酸)后, 碱处理土壤中主要包含胡敏素等不可提取态有机质。选取环境中广泛存在的多环芳烃化合物菲和萘, 研究其在土壤和碱处理土壤上的吸附过程; 评价了不可提取态有机质(主要是胡敏素)对菲和萘的非线性吸附过程的影响。

1 材料与方法

1.1 实验样品制备

实验用土壤分别采自贵阳市郊区表层土壤(编

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-140)和国家自然科学基金项目(20077008)资助

作者简介: 梁重山(1974~), 男, 博士, 副研究员, 从事有机污染化学及水环境地球化学方面的研究

收稿日期: 2005-01-07; 收到修改稿日期: 2005-05-16

号为 GZ1、GZ2) 和美国密西根州 Chelsea 地区表层土壤(编号为 CHL)。土壤去碎石、植物残体后,经自然风干,过 20 目筛备用,按文献[14]方法测定其基本理化性质。氢氧化钠和焦磷酸钠是提取可溶性有机质常用的两种提取剂^[15],因此本实验采用这两种无机溶剂分别提取可溶性有机质。焦磷酸钠提取过程:取土壤样品 25 g,放入 300 ml 离心管中,加入 250 ml 0.1 mol L⁻¹ Na₄P₂O₇ 溶液,通入氮气 5 min,密封管口后放在往复振荡器上振荡 24 h。离心机转速调节为 3 000 r min⁻¹,分离 20 min 后,将倒出的滤液弃去,再向离心管中加入 250 ml Na₄P₂O₇ 溶液,此步骤重复 4~5 次至滤液颜色为淡黄色为止。碱处理土壤用去离子水清洗 4~5 次,致 pH 值在 7~8 为止,冷冻干燥后备用。氢氧化钠提取过程:与焦磷酸钠提取过程相同,只是 NaOH 溶液的浓度为 0.5 mol L⁻¹。所有碱处理土壤编号列在表 1 中。

采用氢氟酸去除矿物法以富集较高含量的有机质,可以得到较好信噪比的土壤核磁共振波谱图^[16,17]。测定条件见文献[18]。

1.2 吸附实验

选择多环芳烃化合物菲和萘作为吸附质,其在土壤/沉积物中吸附-解吸过程已有很多研究,选择这两种污染物有利于将本研究的结果与其他学者^[1-3,11]的进行对比。菲的辛醇-水分配系数 K_{ow} 比萘的要大^[19],说明菲的疏水性比萘的强,而两个化合物的溶解度呈相反的关系。

吸附质菲和萘是易挥发的有机物,并且吸附-解吸实验周期较长,一般的密封条件很难防止吸附

质的挥发损失。为此,实验中采用美国密西根大学 Weber 研究小组的完全密封安培瓶法进行吸附实验^[2,3]。在 10 ml 安培瓶中称取 0.3~0.8 g 土壤样品,然后加入 10 ml(准确称量)不同浓度的吸附质溶液,火焰封口。安培瓶放入纸箱中,在恒温振荡器中(温度 25℃)振荡 21 d。期间每隔 3 d 取出手动振荡片刻,以防止样品沉积在瓶口。实验平衡 21 d 后,取出安培瓶放入暗室静置 3 d,让安培瓶中样品自然沉降下来,然后开瓶取出上层清液用 HPLC 测定溶液中吸附质的浓度(C_e),根据浓度差计算单位质量的土壤吸附吸附质的量(q_e)。

2 结果与讨论

2.1 土壤理化性质及有机质特征

表 1 列出实验样品的基本理化性质。3 个土壤样品经无机溶剂提取可溶性有机质后,其有机质含量均下降很多。对相同土壤,氢氧化钠的提取效率比焦磷酸钠的要高,但二者相差不大。CHL-N 样品有机质含量下降最多,去除率达到 61%;GZ2-P 样品有机质含量下降最少,去除率只有 15%。不同土壤中含有的不可提取态有机质的比例不同,GZ2 土壤中不可提取态有机质比例最高,CHL 土壤中不可提取态有机质比例最低,这主要与土壤类型、有机质腐殖化程度等因素有关^[20]。因此,土壤有机质的性质差异会影响其对有机污染物的吸附特征。表 1 结果显示土壤经无机溶剂提取有机质后,其比表面积变化不大,这里就不讨论比表面积对吸附过程的影响。

表 1 土壤基本理化性质

样品代号	处理方法	pH	有机碳 (g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	比表面积 (m ² g ⁻¹)
GZ1	—	4.38	20.1	16.7	20.04
GZ1-N	NaOH	7.27	10.5	ND ¹⁾	16.34
GZ1-P	Na ₄ P ₂ O ₇	7.55	12.6	ND	21.89
GZ2	—	7.64	32.4	25.8	31.45
GZ2-N	NaOH	7.65	26.9	ND	31.95
GZ2-P	Na ₄ P ₂ O ₇	7.89	27.5	ND	36.99
CHL	—	6.26	52.3	36.6	5.29
CHL-N	NaOH	7.40	16.2	ND	6.29
CHL-P	Na ₄ P ₂ O ₇	7.79	20.2	ND	5.45

1) ND: 未测定

CHL、CHL-P 样品的¹³C CP-MAS NMR(图 1)中,处在 31.2×10⁻⁶的峰是最主要的,代表的是长链烷

烃上不同位置的 CH₂ 基团;72.72×10⁻⁶的峰处在第二位,是多糖化合物的特征峰;128.4×10⁻⁶的峰处

在第三位,是芳香碳的特征峰。另外, 103×10^{-6} 处的小峰也是多糖化合物的特征峰, 56.2×10^{-6} 处的中强峰是甲氧基- OCH_3 的特征峰,它可能是脂肪烃上的甲氧基,也可能是甲氧基取代的芳环结构, 148×10^{-6} 的峰是氧取代芳香碳或苯酚碳特征峰, 172×10^{-6} 处是羧基碳的特征峰,含氮化合物(氮素、氨基酸)也可能在 $50 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$ 范围产生一些小峰^[16, 17, 21]。土壤有机质是由链烃碳和芳香碳为骨架并结合了很多含氧和氮官能团的结构复杂的化合物。表2的数据显示与原土相比较,碱处理土壤 CHL-P 中有机质的长链烷烃化合物增加很多,芳香化合物明显减少,同时含氧、氮化合物略微减少。

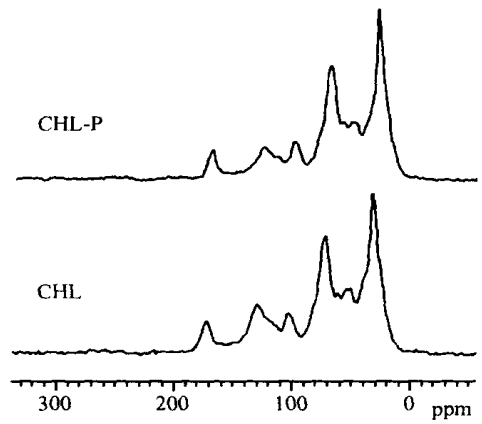


图1 CHL和CHL-P土壤的¹³C CP-MAS NMR图

表2 不同类型碳的相对百分含量

样品代号	链烃碳	与氧相连的链烃碳	芳香碳	与氧相连的芳香碳	羧基碳
CHL	34.0	44.0	14.8	2.3	4.9
CHL-P	37.1	48.4	8.4	1.6	4.5

2.2 菲和萘的吸附等温线

水体中颗粒物对溶质的吸附是一个动态平衡过程,在固定的温度下,当吸附达到平衡时,颗粒物表面上的吸附量 q_e 与溶液中溶质平衡浓度 C_e 之间的关系可用吸附等温线来描述。很多研究表明^[1~5, 18], Freundlich 模型适合拟合有机污染物在土壤上的等温吸附线,其模型方程为:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (1)$$

式中, K_F 为 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强

度有关的常数, n 为指示吸附等温线非线性程度的常数。 $n = 1$ 为线性吸附; $n < 1$ 为非线性吸附。

SYSTAT 软件因方法齐全、速度快、精度高、处理数据量大而大受欢迎,是较为流行的通用数据分析软件包之一。本研究采用 SYSTAT 软件的回归程序按公式(1)分析获得吸附数据。置信度在 95% 的条件下,计算出 Freundlich 模型的吸附参数及标准偏差,结果列在表3中。3个原土的吸附等温线有以下特点:(1) Freundlich 模型较好地拟合了3个土壤的

表3 样品的吸附等温线参数

样品代号	菲			萘			N ¹⁾
	$\log K_F$	n	R^2	$\log K_F$	n	R^2	
GZ1	0.236 (0.047) ²⁾	0.610 (0.024)	0.991	-0.920 (0.056)	0.730 (0.022)	0.994	9
GZ1-N	0.705 (0.023)	0.453 (0.013)	0.987	-0.787 (0.081)	0.642 (0.031)	0.984	9
GZ1-P	0.446 (0.031)	0.573 (0.012)	0.982	-0.911 (0.031)	0.695 (0.012)	0.998	9
GZ2	0.491 (0.033)	0.648 (0.017)	0.996	-0.387 (0.079)	0.660 (0.032)	0.986	9
GZ2-N	1.216 (0.019)	0.436 (0.011)	0.991	-0.088 (0.049)	0.600 (0.019)	0.993	9
GZ2-P	1.068 (0.020)	0.488 (0.011)	0.992	-0.289 (0.059)	0.662 (0.022)	0.992	9
CHL	0.709 (0.056)	0.698 (0.028)	0.992	-0.866 (0.027)	0.833 (0.010)	0.999	9
CHL-N	0.851 (0.026)	0.483 (0.015)	0.986	-0.881 (0.051)	0.722 (0.020)	0.995	9
CHL-P	0.652 (0.023)	0.652 (0.013)	0.994	-1.053 (0.039)	0.850 (0.017)	0.998	9

1) 吸附实验中的观察点数; 2) 置信度 95% 下的置信区间

吸附等温线, 相关系数 R^2 在 0.986 以上; (2) Freundlich 模型的非线性常数 $n < 1$, 菲的 n 值在 0.610~0.698 之间, 萘的 n 值在 0.660~0.833 之

间, 说明菲和萘在土壤中是非线性吸附过程; (3) 对于相同土壤, 菲的 n 值均比萘的要小, 即菲在土壤中的吸附比在萘的表现出更强的非线性, 原因是菲

的疏水性比萘的强, 说明吸附质的疏水性会极大影响其吸附行为; (4) 对于不同土壤, 与吸附容量和吸附强度有关的常数 K_F 变化很大, 有机质含量的大小顺序为: CHL > GZ2 > GZ1, 对菲来说 K_F 值的变化趋势为: CHL > GZ2 > GZ1, 两者是一致的。对萘来说 K_F 值的变化趋势为: GZ2 > CHL > GZ1, 与有机质含量的大小顺序不一致。说明疏水性很强的吸附质菲, 决定其吸附量大小的因素是土壤有机质, 而对于萘决定其吸附量大小的因素不单是土壤有机质, 可能还与粘土矿物等因素有关。图 2 是 Freundlich 模型对菲和萘在 GZ1 土壤上的吸附等温线的拟合结果, 其中菲的 n 值小于萘的, 菲的 K_F 值大于萘的。

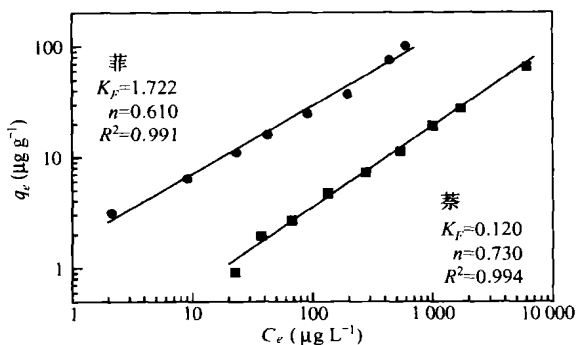


图 2 菲和萘在 GZ1 土壤上的吸附等温线

6 个碱处理土壤的吸附等温线存在以下特点:

(1) Freundlich 模型较好地拟合了所有样品的吸附等温线, 相关系数 R^2 均在 0.982 以上; (2) Freundlich 模型指示非线性程度的常数 n , 菲的 n 值在 0.436~0.652 之间, 萘的 n 值在 0.600~0.850 之间, 说明菲和萘在碱处理土壤中的吸附过程表现出明显非线性; (3) 碱处理土壤与原土比较可发现, 两种有机污染物在碱处理土壤中的吸附均表现出比原土更为明显的非线性, 说明这部分不可提取有机质是造成非线性吸附的主要组分; (4) 对于碱处理土壤, 与原土相比尽管有机质含量下降很多, 但其 K_F 值增加了很多, 说明这部分有机质对有机污染物的吸附能力特别强。本研究中碱处理土壤中包括一些不同于普通腐殖质的含碳物质(油页岩、硬煤、干酪根和黑碳等)^[7~9], 而这部分含碳物质所占比例是多少, 对吸附过程的影响程度有多大, 都还有待进一步研究。

吸附等温线中的每个点可以得到一个 K_D 和 K_{oc} 值, 这是从吸附等温线中能得到的重要参数之一, 其中 K_D 是平衡吸附常数, K_{oc} 是有机碳标准化吸附常数 ($K_{oc} = K_D/f_{oc}$)。菲在 C_e 浓度为 5、10、50、100、200、500、1 000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 时, 从实验中或按 Fre-

undlich 方程计算得到相应的 K_{oc} 值^[22]。由于水分子的大量存在, 其竞争吸附强烈抑制了疏水性有机污染物吸附到矿物表面, 所以吸附到矿物表面的量应该是很少的。土壤有机质对疏水性有机污染物的吸附过程分为两个方面: 有机质表面吸附作用和不同有机质相的转移过程。随着溶液中菲的浓度升高, K_{oc} 值减小, 即样品的吸附能力在下降。按照 Karapanagioti 等^[9, 21] 的研究成果, 他们认为这是样品中的吸附方式发生了变化的原因。在有机污染物的浓度较低时, 其吸附方式主要是以点吸附为主, 污染物优先吸附在吸附能力较强的有机质中(如凝聚态有机质), 因此吸附过程表现出明显的非线性; 在有机污染物的浓度较高时, 其吸附方式主要是以面吸附为主, 土壤有机质含量是主要影响因素, 吸附过程表现出一定的线性特征。在菲的浓度 C_e 为 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ 时, 样品的 K_{oc} 值大小为: GZ2 > GZ1 > CHL, 则吸附能力大小依次为: GZ2 > GZ1 > CHL。另外, 碱处理土壤的 K_{oc} 值比原土的 K_{oc} 值增加了很多, 即单位质量的样品中有机质吸附菲的能力提高了。

同时计算了萘在 C_e 浓度为 50、100、500、1 000、5 000、10 000、20 000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 时的 K_{oc} 值, 和菲具有相同的变化趋势。由于菲的疏水性比萘的强, 在相同浓度下, 菲的有机碳标准化吸附系数 K_{oc} 要比萘的大很多。

3 结 论

¹³C NMR 谱图显示碱处理土壤比原土中含有较多数量的长链烷烃化合物, 芳香化合物、含氧、氮化合物较少。在吸附实验中显示碱处理土壤比原土表现出更为明显的非线性, 说明碱处理土壤对有机污染物具有更强的吸附能力, 这主要归因于土壤中不可提取态有机质, 而其中的特殊含碳物质的结构特征及其对吸附行为的影响还有待今后进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 792~799
- [2] Weber W J Jr, Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 881~888
- [3] Huang W, Schultman M A, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environ. Sci. Technol.*,

- 1996, 30: 2 993~ 3 000
- [4] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17: 227~ 231
- [5] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 1~ 10
- [6] 李天杰, 郑应顺, 王云. 土壤地理学. 北京: 高等教育出版社, 1983
- [7] 宋建中, 于赤灵, 彭平安, 等. 珠江三角洲地区土壤与表层沉积物有机质的性质结构研究. *土壤学报*, 2003, 40(3): 335~ 345
- [8] Gustafsson O, Haghseta F, Chan C, *et al.* Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 203~ 209
- [9] Karapanagioti H K, Kleinedam S, Sabatini D A, *et al.* Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Equilibrium and kinetic studies with material. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 406~ 414
- [10] Kleinedam S, Rugner H, Ligouis B, *et al.* Organic matter facies and equilibrium sorption phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 1 637~ 1 644
- [11] Xia G, Ball W P. Adsorption partitioning uptake of nine low polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 262~ 269
- [12] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 338~ 343
- [13] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W, *et al.* Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 1 254~ 1 258
- [14] 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社, 1996
- [15] Velthorst E, Nakken-Brammer N, Mulder J. Fraction of soil organic matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1999, 73: 237~ 252
- [16] Ahmad R, Kookana R S, Alston A M, *et al.* The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 878~ 884
- [17] Chen Z, Pawluk S. Structural variation of humic acid in two sola of Alberta Mollisols. *Geoderma*, 1995, 65: 173~ 193
- [18] 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究. *土壤学报*, 2004, 41(3): 329~ 335
- [19] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1993. 210~ 256
- [20] 郭成达. 福建省土壤腐殖质组成和特性的地理分异. *土壤*, 1996, 28(3): 183~ 186
- [21] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environ. Pollut.*, 2001, 111: 303~ 309
- [22] Karapanagioti H K, Childs J, Sabatini D A. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Different soil and sediment samples. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4 684~ 4 690