

超临界二氧化碳提取土壤有机质的实验研究*

梁重山¹ 党志² 刘丛强¹

(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. 华南理工大学应用化学系, 广州, 510641)

【摘要】采用自然土壤/沉积物作为基体进行有机污染物的吸附机理研究时, 实验样本很难避免在环境中受到污染, 因此有必要对样本进行清洗。但由于土壤的复杂性和没有合适的清洗溶剂, 人们往往忽视这一重要的实验步骤。本实验尝试用超临界二氧化碳萃取法作为样本的清洗方法, 并分析了它对土壤样本性质的影响。

【关键词】土壤/沉积物; 超临界二氧化碳萃取法; 实验研究

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1003-2347(2002)02-0016-03

随着工农业生产发展和人口增加, 各种化学、物理和生物的因素正在加剧环境中有机污染物的积累。了解这些污染物在土壤环境中的分布、迁移、富集、降解以及最终归宿是环境科学中重要的研究方向之一, 对此人们已做了大量的工作^[1-3]。采用自然土壤/沉积物作为基体进行相关研究时, 实验样本很难避免其在环境中受到了污染物污染。因此要对样本前处理, 由于土壤的复杂性和缺乏合适的清洗溶剂, 这方面的研究相对不足^[4]。

近年发展起来的超临界萃取技术, 广泛应用于食品、制药、化工和环保等领域中^[5-8]。超临界二氧化碳具有以下优点: ①临界点较低 ($T_r = 31.1^\circ\text{C}$, $P_c = 7.4\text{MPa}$); ②呈化学惰性。它不会和基体发生化学反应, 因此不改变样本组成; ③萃取范围广, 在适当的萃取条件下可萃取出环境样本中的许多有机污染物。因此超临界二氧化碳萃取法是一种很好的样本前处理方法。本实验中选择各种实验条件用超临界二氧化碳提取土壤有机质, 了解萃取土壤有机质的效能, 并对萃取物做了定性分析; 探讨了将超临界二氧化碳作为去污前处理方法的可能性。

1 实验部分

1.1 样本

样本取自贵阳附近红枫湖流域山地的表层土(0~30cm)。样本在室温下风干, 进行了基本物化

性质的测定, 其中 pH 值为 4.03 (水:土 = 1:5), 有机质含量为 7.40%, CEC 为 32.7cmol/kg; 样本过 100 目筛后用来提取有机质。

1.2 萃取实验

超临界二氧化碳萃取仪是美国 HP 公司 7680T, 其最大操作压力 370bar, 最高操作温度 120°C。配有 8 根 7ml 萃取管, 十八硅烷 (ODS) 柱收集萃取物, 可单步或多步萃取土壤有机质。实验条件: CO_2 流速为 2.0ml/min, 喷嘴温度 50°C, 捕获温度 30°C, 选择不同萃取温度、压力、萃取时间、改性剂浓度等条件后, 静态萃取 5min 后, 再动态萃取样本。

1.3 红外分析

PE 公司红外光谱仪 IR1730, 扫描波长 4000-450 cm^{-1} , 分辨率是 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

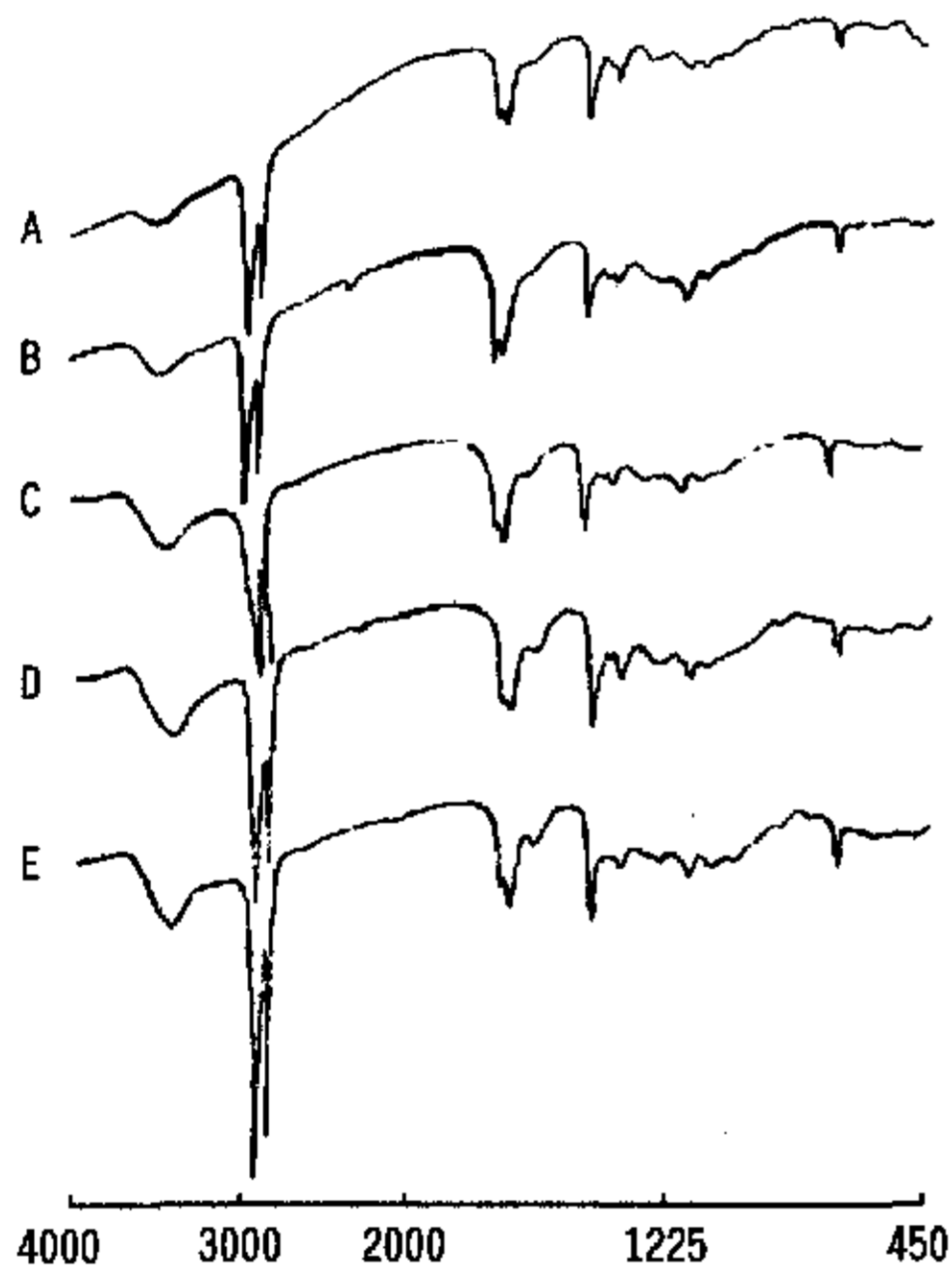
超临界二氧化碳萃取土壤中有有机污染物时, 影响萃取率的因素有温度、压力、改性剂及其浓度、流速和萃取时间等^[7]。Nemoto 等人^[8]选择了 88 种常用农药类有机物进行萃取实验。萃取温度 50°C、 CO_2 浓度 0.70g/ml、流速 2.0ml/min、萃取时间 20min 加入改性剂的条件下, 萃取率一般都在 90% 以上。

差量称重法计算样本的萃取率, 结果列于表 1 中。分析表明土壤有机质的萃取率都不高, 最大的只有 2.50%。由于土壤有机质的分子量大、极性

大、与无机离子形成复杂聚合物,且超临界二氧化碳的极性较小,因此既使在高温高压(105℃, 370bar)条件下加入改性剂后其萃取率的变化仍不大。可见在一般的萃取条件下不会对样本的性质产生很大影响。

表1 各种实验条件下有机质的萃取率

编号	温度(℃)	压力(bar)	改性剂浓度(%)	萃取时间(min)	萃取率(%)
1	105	370	0	60	1.22
2	105	270	0	60	1.12
3	90	370	0	60	1.07
4	90	270	0	60	1.11
5	70	370	0	60	0.98
6	70	270	0	60	0.97
7	105	370	0	120	1.30
8	105	370	0	240	1.46
9	105	370	0	480	1.78
10	105	370	5(甲醇)	60	2.34
11	90	270	5(甲醇)	60	2.23
12	105	370	10(甲醇)	120	2.45
13	105	370	15(甲醇)	120	2.50



A: 正己烷; B: 氯仿; C: 实验5; D: 实验8; E: 实验12

图1 提取物的红外光谱图

将样本用正己烷和氯仿溶剂在索氏提取器中提取12h后,提取物的红外光谱图与超临界流体提取物的很相似。红外光谱图中主要的峰有 2920cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ 基团的C-H对称伸缩振动), 2850cm^{-1} (由碳甲基及次甲基基团中的C-H对

称伸缩振动), 1730cm^{-1} 和 1710cm^{-1} (羧酸酯类有机物和酮类有机物中的C=O伸缩振动), 1460cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ 基团的C-H弯曲振动), 715cm^{-1} [链烃的 $(\text{CH}_2)_n$ 特征峰],次要峰有 3450cm^{-1} (形成氢键的羟基的伸缩振动), 1630cm^{-1} (水分子形成氢键的变形振动和有机羧酸盐 COO^- 反对称伸缩振动), 1375cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ 基团的C-H对称弯曲振动), 1260cm^{-1} (酚类中的C-O伸缩振动、有机硅化合物中Si-O的伸缩振动), 1165cm^{-1} (脂肪族化合物和脂肪环中醚键的C-O-C的非对称伸缩振动), $1110\sim 1065\text{cm}^{-1}$ (碳水化合物中的C-O伸缩振动)。参照文献^[9,10],说明超临界二氧化碳萃取的主要是烷烃、脂肪酸、脂肪醚类极性较小的有机物,类似于有机溶剂萃取过程。

3 小结

由于二氧化碳的极性和样本性质的因素导致土壤有机质的萃取率很低,在较高温度、压力和很长时间情况下萃取率只有1%~2%。萃取物主要是一些烷烃、脂肪酸、脂肪醚类等极性小的土壤有机物,可能还有一部分是吸附在样本表面的有机污染物。超临界二氧化碳呈化学惰性,萃取有机物后不会改变样本的组成,且不会象有机溶剂提取过程那样有残留,因此是一种很好的样本去污前处理方法。

参考文献

- 1 Weber W J Jr., McGinley P M and Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 1956~1962.
- 2 Xing B and Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Envir. Sci. Technol.*, 1997, 31: 792~799.
- 3 Johnson M D, Huang W, Dang Z. and Weber W J Jr., A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 12. Effects of subcritical water extraction and alternations of soil organic matter on sorption equilibria. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 1657~1663.
- 4 Weber W J Jr. and Young T M. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 6. Mechanistic implications of desorption under supercritical conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1686~1691.

山区生活垃圾分类收集和回收利用

叶景平 江伟军 项 艳

(丽水市环境监测中心站, 浙江丽水, 323000)

【摘要】在深入调查分析丽水山区生活垃圾现状的基础上, 探讨了生活垃圾分类收集和回收利用的可行性, 提出了丽水市生活垃圾无害化处理的构想。根据本地生活垃圾特征和土地资源情况, 采用“分选回收+堆肥+卫生填埋”组合方式处理生活垃圾符合该山区的实际情况。

【关键词】生活垃圾; 分类收集; 回收利用; 调查; 处理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1003-2347(2002)02-0018-03

随着经济的高速发展, 城市规模的不断扩大和人民生活水平的大幅度提高, 城市生活垃圾产生量和构成发生了明显的变化, 特别是高分子聚合材料、塑料、干电池及各种包装材料的大量使用, 垃圾成分日趋复杂, 其危害性加重, 城市生活垃圾已成为世界性的一大公害。

我国《城市环境卫生行业‘八五’计划和十年规划纲要》中提出了“城市生活垃圾无害化处理率要达到60%”。创建国家卫生城市要求“垃圾无害化处理率要达到100%”。丽水市地处浙西南山区, 1999年底被国家批准定为全国生态示范区建设试点。市政府根据丽水市生态示范区建设和经济发展的需要, 作为城市环境综合整治定量考核的重要内容之一, 提出创建一个清洁, 优美和文明的城市环境。但由于缺乏切实可行的垃圾综

合治理、回收利用对策和适用技术, 使生活垃圾污染成为影响建设清洁优美城市, 阻碍生态示范区建设的突出因素。因此, 生活垃圾无害化处理已成为目前非解决不可的一大问题。

1 丽水市生活垃圾调查与分析

1.1 生活垃圾的产生量及其特征

经统计, 丽水市近五年平均垃圾总量的年增长率为9.7%。图1给出了近五年来丽水市城市垃圾清运量、人均垃圾日产量的变化趋势。

生活垃圾的特点是: ①排放量大; ②成份复杂多变; ③有机物多、易腐烂, 具有不良的外观和使人厌恶的臭气; ④会有大量的细菌、寄生虫卵。

生活垃圾的成份很复杂, 大致可分为有机物、无机物和可回收废品几类。有机物主要为动植物废

- 5 Monserrate M, and Olesik S V. Evaluation of SFE - CO₂ and methanol - CO₂ mixtures for the extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from house sust. J. Chromatogr. Sci., 1997, 35: 82~90.
- 6 Reindl S, and h? fler F. Optimization of the parameters in supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from soil samples. Anal. Chem., 1994, 66: 1808~1816.
- 7 梁重山, 党志. 超临界二氧化碳流体萃取土壤中有机污染物的研究进展. 重庆环境科学, 2000, 22(1): 48~50.
- 8 Nemoto S N, Sasaki K, Toyoda M, et al. Effect of extraction conditions and modifiers on the supercritical fluid extraction of 88 pesticides. J. Chromatogr. Sci., 1997, 35: 467~476.
- 9 蒲国刚, 陆明刚, 罗思泉等. 仪器分析原理. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1988, P128~145.

- 10 Schnizer M, and Schuppli P. Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. Soil Sci. Soc. Am. J., 1989, 53: 1418~1424.

* 国家自然科学基金(20077008)及国家攀登预选项目“95-预-39”5-4专题资助。

致谢! 超临界二氧化碳提取实验是在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成的。感谢张干研究员和麦碧娟副研究员在实验上的指导和帮助。

作者简介:

梁重山(1974-), 男, 博士研究生, 研究方向为土壤环境化学。