

无机沉淀对土壤有机质吸附疏水有机污染物的影响

安显金^{1,2}, 肖保华^{1*}, 邱欣月^{1,2}, 董慧^{1,2}, 汤海明^{1,2}, 吴森森^{1,2}

(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 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 土壤有机质对疏水性有机污染物的吸附解吸是影响其在土壤中迁移、转化和归趋的重要因素之一。老化是有机污染物和土壤等介质长时间相互作用的结果, 它影响着污染物的生物有效性。已有的老化研究注重有机污染物被土壤等介质吸附隔离的机制, 很少考虑土壤等吸附剂自身演化对有机污染物吸附的影响。本文通过无机沉淀处理方法来模拟自然环境过程吸附剂自身的演化对土壤有机质吸附能力的影响, 从而证明吸附剂自身的变化也是影响老化效应的一个重要因素。结果表明, 不同无机沉淀包裹和填充的碱提土样品比原始碱提土样品具有更小的吸附能力, 同时无机沉淀处理后的样品的吸附性能随着无机沉淀离子浓度增加而降低。这可能是无机沉淀覆盖碱提土样品的内外表面积和填充碱提土样品的微孔所引起的, 同时也可能是无机沉淀占据了吸附有机污染物的高能点位所致。

关键词: 疏水性有机污染物; 老化效应; 无机沉淀; 不可提取态有机质; 自然环境过程

中图分类号: X5 S153 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016)05-0572-09 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.05.013

疏水性有机污染物在自然环境中的归趋, 主要受吸附/解吸等物化过程的控制^[1-7], 其环境毒害效应与其生物有效性密切相关。然而, 现行有机污染风险评估主要依据依然是有机污染物的观测浓度, 这可能会导致研究高估有机污染物的短期影响而低估其长期影响^[8-10]。老化效应指有机污染物分子进入土壤后, 与其发生长时间的接触, 使有机污染物难以释放出来^[10]。大量的研究表明, 土壤中有有机质(Soil Organic Matter, SOM)是吸附有毒污染物的一个重要成分^[11-12]。

土壤是异质性很高的聚合物, 正是由于土壤结构的高度异质性和复杂性, 从而研究者提出很多假设来解释老化产生的原因, 但被人们广泛接受的主要有以下几种: 一是有机污染物分配进入土壤有机质中^[13]; 二是有机污染物分子进入土壤介质以后, 陷入土壤的微孔构造中^[14], 随着时间的推移, 进入到更深、更封闭的吸附位点, 被强烈的束缚其中, 使其生物有效性降低, 甚至表现为无生物有效性^[15]; 三是有机污染物进入土壤介质以后, 与其发生长时间的接触, 导致土壤介质物化性质发生改变, 某些吸附点位上的有机污染物难以被释放出来, 从而形

成老化效应。有研究发现有机污染物分子进入土壤有机质后, 导致有机质物理化学结构重新排列^[16], 污染物在吸附-解吸过程中的分子环境发生变化, 导致吸附-解吸过程的不可逆^[17]。另外, 有机污染物与土壤介质形成强的共价键或氢键也可能导致老化的发生^[18]。

不可提取态有机质也称碱提土或碱提残余物(Alkali extract soil, AES), 作为土壤有机质组分中的一部分, 目前对它的认识还比较缺乏。碱提残余物在提取后经过去矿物处理, 无机矿物离子(如钙和铁等)都已经被除去, 为我们下一步的研究提供了基础条件。颗粒有机质的内外表面和孔隙可能会由于气候、温度的变化被无机沉淀覆盖和填充。土壤有机质自身变化对疏水性有机物的吸附-解吸行为的影响还少有报道。已有的报道指出样品的冻融循环可能影响土壤中芘的提取量, 冻融循环是一个重要的气候过程, 尤其是在高纬度地区, 它影响土壤性质的改变^[19]。

本研究使用两种无机沉淀模拟自然环境过程对有机质的表面积和孔结构的影响, 以此证明自然环境过程也是影响疏水性有机污染物老化的重要

收稿日期: 2016-04-19; 改回日期: 2016-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273149、41173129)。

第一作者简介: 安显金(1986-)男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤有机质与有机污染物的相互作用。E-mail: anxianjin@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 肖保华(1970-)男, 博士, 研究员, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: xiaobaohua@vip.skleg.cn.

因素,说明有机质自身的改变(如无机沉淀的包裹)能降低土壤有机质组分吸附疏水性有机污染物的能力,为疏水性有机污染物在土壤基质中的老化效应提供更加准确的分析,同时对污染物的迁移转化提供更合理的解释。

1 材料及实验方法

1.1 土壤样品和处理方法

研究使用两种典型喀斯特土壤,分离碱提土组分,同时去矿物处理。两种土壤均来自中国西南喀斯特未耕作的地区。所有的土壤都采集于距离地表0~12 cm处,经自然风干,然后过2 mm的筛子,且未检测到多环芳烃PAHs的存在。碱提土组分的分离及去矿物处理按照宋等的提取方法进行^[20],即:1) 5 kg土壤混合到1.2 L的0.5 mol/L的NaOH溶液中,在氮气保护下搅拌4 h,然后静置整夜,随后移取上清液;2) 沉淀物质再使用0.5 mol/L的NaOH溶液提取,上述过程重复五到八次直到上清液没有明显的颜色;3) 将沉淀物质在烘箱中60 °C下烘干,然后研磨过2 mm筛子;4) 每100 g样品转移到500 mL离心瓶中,然后加入400 mL 6 mol/L的HCl,在60 °C的水浴条件下加热20 h后离心,去除上清液;5) 用1 mol/L的热HCl约300 mL清洗残余物,离心,去除上清液,重复四次;6) 加入165 mL 6 mol/L的HCl以及335 mL 22 mol/L的HF,水浴锅60 °C消解20 h,离心,移取上清液;7) 加入6 mol/L的HCl 400 mL,水浴锅60 °C处理20 h,离心后去除上清液;8) 用300 mL 1 mol/L的热HCl洗涤离心瓶,离心,去除上清液,重复四次;9) 将碱提土放入渗析袋中渗析,直到溶液中无Cl⁻;10) 将渗析后的碱提土冷冻干燥。土壤及其组分的主要理化性质见表1。土壤的pH测定:土壤分散到水溶液中,比例为1:2.5,pH计测定。土壤C、H、N元素使用Elementar High TOC II型总有机碳/氮/氢分析仪测定。

2.2 化学物的选择与特性

研究选择芘作为目标有机污染物(高效液相色谱纯级),它是环境中比较常见的一种污染物,也是工业、农业生产中常见的副产物。前人对该化合物在土壤和沉积物中的吸附/解吸有广泛的研究,有助于我们的研究结果与其进行对比。芘购买于Sigma化学公司,纯度>98%。表2是它的基本物理化学性质。

表1 土壤及其组分基本性质

Table 1 Property of soil and its fraction

| 名称 | TOC /% | H /% | N /% | O /% | 原子 H/C | 原子 O/C | 极性 (N+O)/C |
|------------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|-----------|---------------|
| 黄壤土(YS) | 2.41 | 1.68 | 0.21 | * | 0.70 | — | — |
| 石灰土(LS) | 3.45 | 1.15 | 0.39 | * | 0.33 | — | — |
| 黄壤碱提土 (YS-AE) | 7.52 | 1.47 | 0.20 | 12.17 | 0.20 | 1.98 | 2.01 |
| 石灰碱提土 (LS-AE) | 32.88 | 2.65 | 1.51 | 27.18 | 0.08 | 0.78 | 0.84 |

注: * 为未测定;—为无计算值。

表2 芘的物理化学性质

Table 2 Physical-chemical property of pyrene

| 指标 | 数值 |
|-----------------------------|-------|
| 分子量/(g/mol) | 202.3 |
| 溶解度/(mg/L) | 0.135 |
| 辛醇-水分配系数 LogK _{ow} | 5.20 |
| 密度/(g/cm ³) | 1.271 |
| 摩尔体积/(m ³ /mol) | 161.9 |

2.3 溶液的特性与制备

吸附试验的背景溶液包括0.005 mol/L的CaCl₂作为主要的矿物质成分,100 mg/L的NaN₃控制微生物的生长,5 mg/L的NaHCO₃稳定溶液,pH在7附近。预先配制好1000 mg/L和100 mg/L芘的甲醇储备液,然后稀释成一系列浓度的储备液,并保存在4 °C的低温环境中。按照一定的比例将储备液和背景溶液混合得到实验的初始浓度C₀,为了避免甲醇助溶效应的发生^[21],此过程中要保证甲醇的含量低于0.2%。

2.4 样品的老化处理

我们将两种不同浓度的无机离子Fe³⁺和Ca²⁺加入到两种碱提土吸附剂中(黄壤碱提土, Yellow soil-alkali extract, YS-AE; 石灰碱提土, Lime soil-alkali extract, LS-AE)模拟自然环境表生地球化学过程对有机质的影响。无机离子沉淀Fe(OH)₃对吸附剂的老化实验主要步骤如下。首先,取100 mL的离心管洗净,高温烘干备用,取不同浓度的FeCl₃溶液加入到预先放置0.5 g的碱提土样品的离心管中,在恒温摇床上摇晃24 h;然后将不同体积的1 mol/L NaOH溶液加入到对应的离心管中,在恒温摇床上摇晃48 h,使无机沉淀和吸附剂样品充分混合。第二步,将摇晃好的离心管取出,在10000 rap/min的高速离心机中离心10 min,去除上清液,

同时注入 mili-Q 水,再次离心去除吸附剂碱提土表面多余的无机沉淀,该过程重复 3 次。随后,将老化样品进行冷冻干燥,备用。无机沉淀 CaCO_3 的老化实验步骤与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 类似,不同之处在于, FeCl_3 溶液换成了 CaCl_2 溶液, NaOH 溶液换成了 Na_2CO_3 溶液。具体的老化离子量见表 3。

表 3 不同离子量处理的老化吸附剂

Table 3 Treated aging sorbents by different ions

| 样品 | Fe^{3+} 处理浓度 / (mmol/L) | 样品 | Ca^{2+} 处理浓度 / (mmol/L) |
|---------|----------------------------------|---------|----------------------------------|
| YS-AE-1 | 12.82 | YS-AE-4 | 13.89 |
| YS-AE-2 | 23.53 | YS-AE-5 | 21.28 |
| YS-AE-3 | 39.22 | YS-AE-6 | 37.04 |
| LS-AE-1 | 12.82 | LS-AE-4 | 13.89 |
| LS-AE-2 | 23.53 | LS-AE-5 | 21.28 |
| LS-AE-3 | 39.22 | LS-AE-6 | 37.04 |

2.5 吸附实验

准确称取一定量的芘溶解到甲醇中配制成 1 000 mg/L 的标准溶液。实验前取出芘的标准溶液,按比例加入到背景溶液中。芘配制成 0.1 ~ 100 mg/L 不同浓度的溶液。通过预实验,我们选取 21 d 作为平衡时间,50 mL 带特氟龙垫 (Teflon) 的棕色玻璃瓶作为吸附反应瓶,预实验证明该反应瓶能有效的防止芘的挥发。实验步骤如下,在 50 mL 棕色玻璃瓶中加入土壤或碱提土及其老化样品,然后加入约 50 mL 不同浓度的芘溶液,用带特氟龙隔垫的盖子盖紧。放入恒温振荡器中(温度 21 °C)振荡 21 d,期间每隔 3 d 取出手动振荡 5 min,以防止样品沉积在瓶口。实验平衡 21 d 后,取出反应瓶放入暗室静置 3 d,让反应瓶中样品自然沉降下来, Huang 等^[22] 研究发现固液分离使用自然静止和离心分离没有明显的区别。然后取出约 2 mL 上清液

加入到的 5 mL 小瓶中,小瓶中预先装入了 3 mL 左右的甲醇。用超高效液相色谱 (UPLC) 测定芘的浓度(见 2.6 部分的方法),并且通过基于密度的稀释因子计算原始浓度,通过质量平衡换算出平衡后溶液相中芘的浓度。控制实验是相似的,只是在反应瓶中不加入吸附剂。通过控制实验评估反应瓶溶质的损失率。研究发现该实验的评价损失率低于 4% 的初始浓度,因此在计算吸附数据时无须校正。

2.6 化合物的测定

超高效液相色谱用于测定分析芘的甲醇-水混合溶液 (ODS, 5 μm , 2.1, 250 mm column, Agilent 1 290 model), 该色谱带有二极管检测阵列 UV 探测器和荧光检测器。对污染物芘的测定,我们使用荧光检测器测定 0.1 ~ 100 mg/L 的浓度范围。预先建立芘的标准测定曲线 0.05 ~ 100 mg/L。HPLC 的测定条件为:流动相为乙腈和 mili-Q 水,体积比为 88:12; 流速 0.6 mL/min; 探测器激发和发射波长分别为 270 nm 和 392 nm。含水相的溶质浓度 C_e 和 C_0 通过稀释因子换算得出^[23]。固相吸附质浓度通过两相质量平衡得出,公式如下:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (1)$$

式中, q_e 为固相吸附剂的浓度 (mg/kg); C_0 , C_e 分别为初始时刻和平衡时液相中的污染物的浓度 (mg/L); V 代表反应体系溶液的体积 (L); m 为吸附剂的质量 (kg)。

3 结果和讨论

3.1 扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS)

扫描电镜用于观察碱提土样品和老化样品的微观结构,观测到许多微观孔隙。先前大量的研究结果表明土壤、沉积物等吸附剂吸附有机污染物与其特定

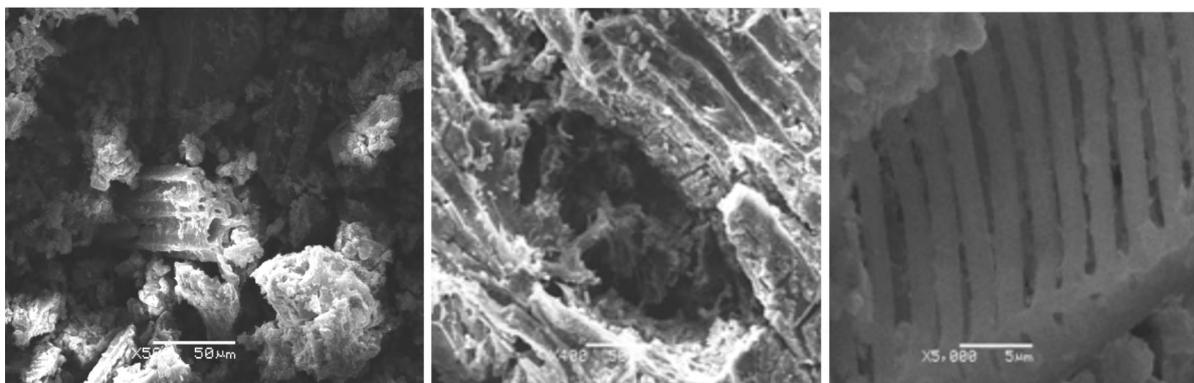


图 1 碱提土的微孔结构

Fig.1 Micropore structure of soil-alkali extract

的比表面积和微孔有密切的联系^[4,20,24-26]。图 1 是在 SEM 下,原始碱提土样品的微观结构。从图中可以看出,碱提土样品含有独特的微孔结构,表面形态结构各异,可能与植物来源和其腐殖化过程相关。同时我们在扫描电镜下观察老化碱提土样品时发现,碱提土样品表面积被无机沉淀包裹,而且碱提土样品的微孔也被无机沉淀堵塞或填充(图 2)。EDS 能定性、定量分析所观测样品的元素组成和含量。因此通过 EDS 谱图和元素数据,能较好的说明不同样品的老化效果(图 3),老化碱提土样品的无机离子含量具体数值见图 4。

对比图 3 中的 6 个图,可以看出图 a、b 没有 Fe 和 Ca 的离子峰出现,说明在碱提土的提取过程已经移除了绝大部分的无机离子,可能还有很少部分存在,但都低于仪器检测值; c、d 图和 e、f 图可以发现它们分别出现了 Fe 峰和 Ca 峰,说明该实验对碱提土表面包裹和孔填充是有明显效果的,因为碱提土表面多余的无机沉淀已经被去离子水反复的清洗而除去,大部分都与碱提土形成结合态。从图 4 可以看出,随着人为加入无机离子含量的上升,EDS 检测出来的两种离子的含量也成递增趋势。因此,该实验对有机颗粒态碱提土的老化方法是可行的。

3.2 非线性吸附等温线和吸附性能

实验中,土壤、碱提土,已经老化的碱提土样品对疏水性有机污染物芘的吸附都能很好的用 Freundlich 吸附模型进行拟合。

$$q_e = K_f \times C_e^n \quad (2)$$

或者另一种形式

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (3)$$

式中, q_e 是污染物在固体相中的浓度(g/kg); C_e 是污染物吸附平衡时的液相浓度(g/L); K_f 是吸附系

数 [(g/kg)/(g/L)ⁿ]; n 是吸附线性指数, n 越大说明其线性越好。

所有的吸附数据都使用 Systat SigmaPlot 10.0V 来处理。 K_f , n 以及 R^2 都在表 4 中列出。为了消除在不同吸附剂-吸附质系统中由于有机碳含量差异导致吸附性能的不同,单个点的有机碳归化系数 $K_{oc} = [(q_e/C_e)/f_{oc}]$ 在 $C_e = 0.005, 0.05$ 和 $0.5 S_w$ (q_e 和 C_e 是污染物吸附平衡时的固相和液相浓度; f_{oc} 是吸附剂的有机碳百分含量; S_w 是吸附质芘的水溶解度) 被引入去计算吸附剂的吸附性能。 K_{oc} 值能直接在不同吸附剂中比较吸附能力,并且能在 n 值和确定的 C_e 条件下,直接讨论吸附 K_{oc} 的大小。图 5 是所有吸附剂的吸附等温线,所有的数据都标注在图中,方便直接对比。

吸附行为是影响有机污染物在土壤中生物有效性及归属的一个重要因素。不同土壤碱提土和不同老化方法处理的碱提土对芘的吸附等温线见图 5。从图中可以看出不同的碱提土对芘的吸附曲线趋势基本相同,均随着液相芘浓度的增加而呈上升趋势。结合图表可以发现原始碱提土和老化碱提土对芘的吸附都能用 Freundlich 模型很好的拟合,通过该模型的方程可以很好的描述碱提土对多环芳烃的吸附行为,因此我们认为碱提土对芘的吸附可能是多分子层吸附。从表 1 可以看出,黄壤碱提土的极性远高于石灰碱提土,有研究指出土壤中组分的极性和芳香碳含量与吸附能力和非线性紧密相关,同时极性与非线性指数 n 成反比^[27],这与我们的实验结果相同。表 4 和图 5 中的数据可以说明 16 种吸附剂对芘的吸附等温线都是非线性的, n 值范围在 0.52~0.75 之间。原始黄壤碱提土的吸附等温线 n 值为 0.67,原始石灰碱提土的 n 值为

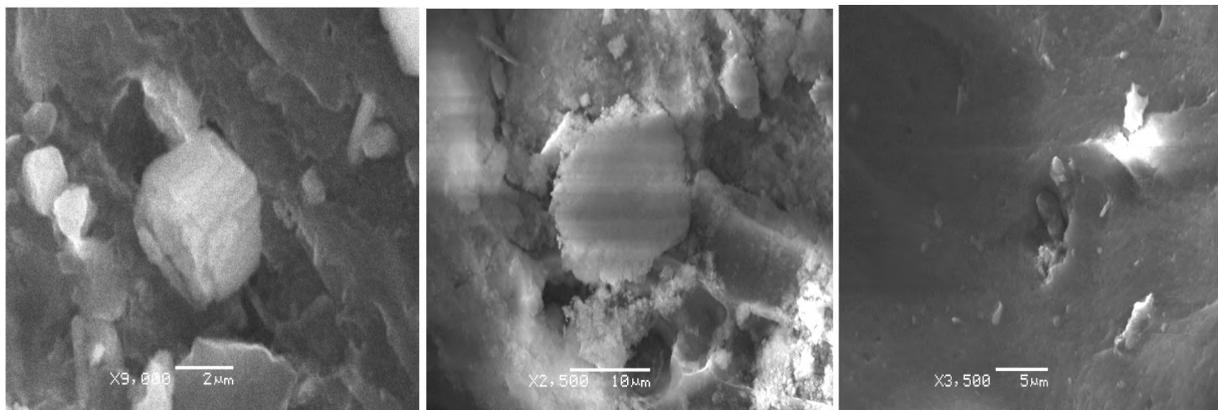


图 2 碱提土组分的表面被覆盖和填充

Fig.2 Surface of soil-alkali extracted fraction being covered and filled

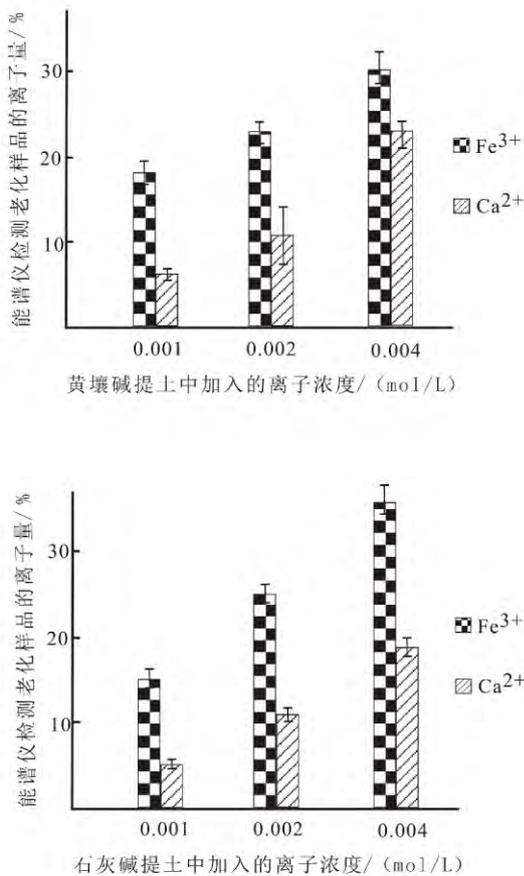


图4 EDS测定的不同老化样品中无机离子含量
Fig.4 Content of inorganic ions in different aging samples tested by EDS measure

有机污染物主要是硬碳,凝聚态的碳的孔隙填充作用和表面分配机制共同作用的结果。有报道指出,碳质吸附剂吸附四溴联苯醚时,在低浓度下($C_e = 0.001S_w$)是表面微孔所主导的孔填充机制,当浓度升高时,吸附则与碳质吸附剂的表面官能团紧密相关^[30]。这也能从我们的数据得到佐证,对单一的吸附剂-吸附质体系来看,当碱提土样品在低平衡浓度时, K_{oc} 值较大,主要是大量微孔吸附所致,随着平衡浓度增加,表面官能团吸附占其主导作用,从而导致吸附能力下降。

从12种老化的碱提土样品对污染物萘的吸附数据中可以看出,YS-AS-6比其他的老化样品表现出更大的非线性。YS-AS-1到YS-AS-6的 n 值为0.56到0.75,LS-AS-1到LS-AS-6的 n 值在0.52到0.76。从表4可以看出,黄壤碱提土样品中,Fe包裹的老化样品的 n 值和原始碱提土的值没有显著的不同;除39.22 mmol/L Ca离子包裹的老化样品

外,其它被Ca包裹的老化样品,则表现出更大的 n 值,表现出更大的线性吸附,吸附剂吸附污染物主要受分配机制影响。从表中可以看出,对于石灰土碱提土来说,Fe包裹的老化样品有更小的 n 值,呈现出更大的非线性吸附特征;而Ca包裹的老化样品,除39.22 mmol/L Ca包裹老化样品外,其它都有更大的 n 值,说明有更大的线性吸附,这也能充分说明Fe包裹的石灰土碱提土,不仅仅存在分配机制,还有表面吸附和孔填充机制。同时,表4的数据也可以看出,由于受不同无机沉淀的影响和不同的TOC、 n 值影响,黄壤土及其碱提土和不同老化的碱提土样品有较大范围的 K_f 值,从 6.6×10^3 到 3.8×10^4 。不同石灰土处理样品的 K_f 值变化范围在 $8.5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^5$ 之间。不考虑TOC的影响,从 K_{oc} 的计算数据可以明显看出, K_{oc} 有更小的变化范围。表3列出的数据可以说明:1)对每一个吸附剂-吸附质系统来说, K_{oc} 的计算值会随着参数 C_e 浓度的升高而降低;2)对两种土壤来说,在较低的 C_e 浓度下,原始土壤的碱提土样品比其它的样品表现出更大的吸附性能,但Fe包裹的黄壤土老化样品比原始碱提土的样品有更大的吸附能力,这可能是Fe元素和黄壤土中的一些官能团发生了化学作用或者Fe元素促使黄壤碱提土结构发生了变化,从而使黄壤碱提土老化样品有更大的吸附能力;3)在给定的 C_e 浓度下,12个老化样品的 K_{oc} 值都随着无机离子浓度的增加而降低,说明老化样品比原始碱提土样品有更低的吸附能力。在不同的 C_e 浓度下,两种原始碱提土土壤的 K_{oc} 值最小,分别是黄壤碱提土(1.4×10^3)和石灰土碱提土(1.0×10^3)。这比前人由经验得出的 K_{oc} 值明显偏高, $\log K_{oc} = 0.72 \times \log K_{oc} + 0.49$ ^[31],这可能是我们实验使用的浓度比实际环境中的浓度偏小,也有可能是中国西南喀斯特地区碱提土有不同的成熟度和不同的异质性所造成的。

3.3 无机矿物离子对碱提土组分吸附有机污染物的影响

在表4中,12种老化吸附剂样品的吸附等温线的 n 值范围在0.52~0.76之间。在 $C_e = 0.005S_w$ 时,黄壤土碱提土老化样品的 K_{oc} 为 $2.9 \times 10^3 \sim 6.6 \times 10^3$;同样的,石灰土碱提土老化样品的 K_{oc} 值在 $2.7 \times 10^3 \sim 3.6 \times 10^3$ 之间。从表中的数据可以明显看出老化样品的 K_{oc} 值随着无机离子的增加而降低。图5也说明Ca包裹的老化样品比原始碱提土

表4 弗朗德里希吸附等温线参数和 K_{oc} 值-芘Table 4 Freundlich sorption isotherm parameters and calculated concentration-dependent K_{oc} values-pyrene

| 吸附剂 | 弗朗德里希参数 | | | 单点 K_{oc} / (L/kg) | | |
|---------|--|------|-------|----------------------|------------------|-----------------|
| | K_f / [(g/kg) / (g/L) ⁿ] | n | R^2 | $C_e/S_w = 0.005$ | $C_e/S_w = 0.05$ | $C_e/S_w = 0.5$ |
| 黄壤土 | 6579.12 | 0.67 | 0.99 | 3403.66 | 1592.01 | 744.64 |
| 黄壤碱提土 | 37986.69 | 0.66 | 0.99 | 7013.25 | 3205.67 | 1465.28 |
| YS-AE-1 | 25853.81 | 0.66 | 0.99 | 6619.42 | 3025.66 | 1382.99 |
| YS-AE-2 | 21868.37 | 0.64 | 0.96 | 4068.06 | 1775.77 | 775.15 |
| YS-AE-3 | 15245.68 | 0.59 | 0.97 | 2890.23 | 1124.43 | 437.45 |
| YS-AE-4 | 23761.83 | 0.71 | 0.97 | 4304.76 | 2207.74 | 1132.27 |
| YS-AE-5 | 18457.85 | 0.75 | 0.96 | 3293.65 | 1852.16 | 1041.54 |
| YS-AE-6 | 33574.29 | 0.56 | 0.98 | 6437.57 | 2337.34 | 848.64 |
| 石灰土 | 8488.71 | 0.61 | 1.00 | 2868.32 | 1168.50 | 476.02 |
| 石灰碱提土 | 145955.01 | 0.68 | 1.00 | 4748.15 | 2272.61 | 1087.74 |
| LS-AE-1 | 95255.97 | 0.56 | 0.96 | 3242.76 | 1177.38 | 427.48 |
| LS-AE-2 | 84663.29 | 0.54 | 0.93 | 2904.05 | 1006.94 | 349.14 |
| LS-AE-3 | 82604.02 | 0.59 | 0.97 | 2780.32 | 1081.67 | 420.82 |
| LS-AE-4 | 115484.92 | 0.76 | 0.99 | 3644.88 | 2097.41 | 1206.93 |
| LS-AE-5 | 94693.65 | 0.69 | 0.99 | 3068.91 | 1503.09 | 736.18 |
| LS-AE-6 | 90916.87 | 0.52 | 0.94 | 3142.24 | 1040.49 | 344.54 |

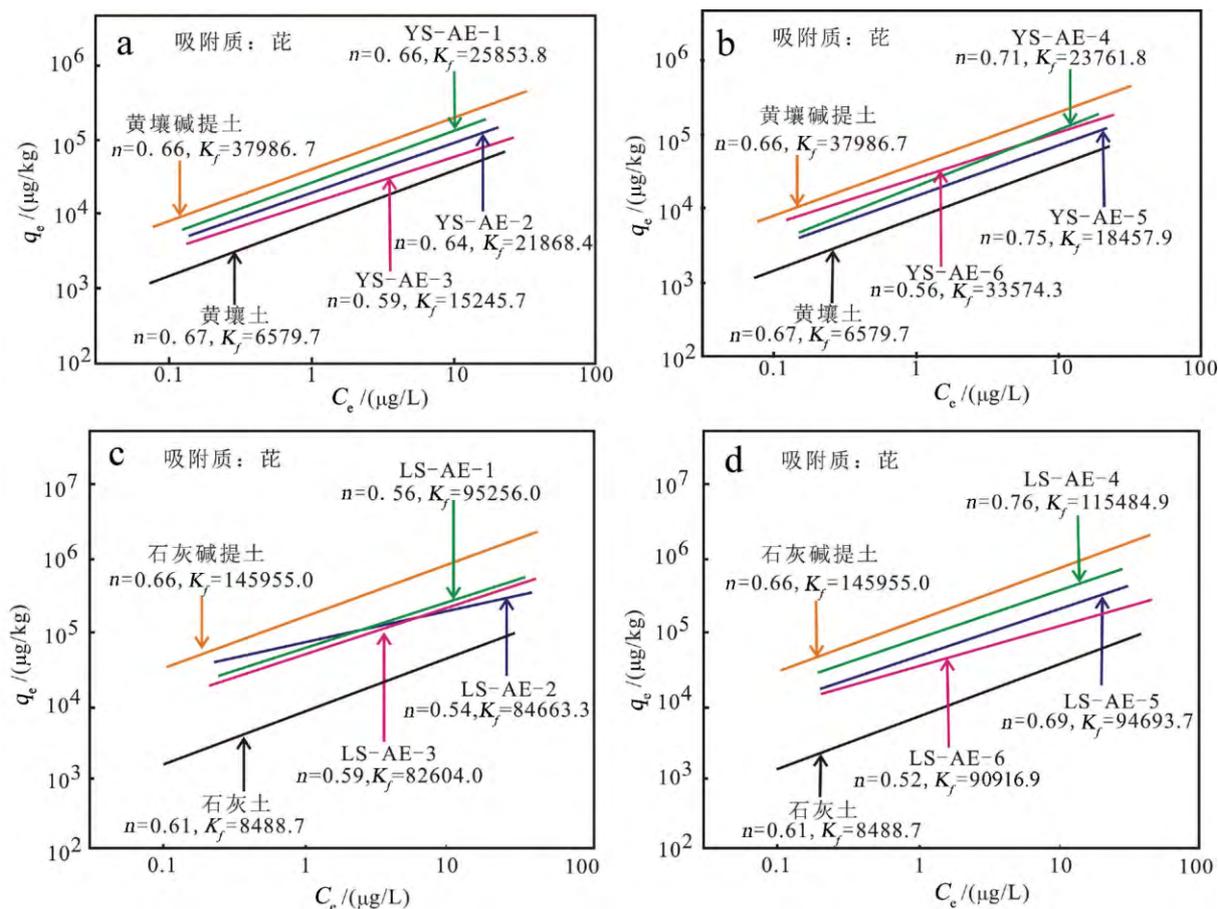
a-Fe³⁺处理的黄壤碱提土; b-Ca²⁺处理的黄壤碱提土; c-Fe³⁺处理的石灰碱提土; d-Ca²⁺处理的石灰碱提土

图5 原始土壤, 碱提土组分和老化碱提土样品的吸附等温线图

Fig.5 Adsorption isotherm curves for original soil, alkali extracted, and aging sample

样品有更加大的非线性吸附和更低的吸附能力,这可能是样品老化处理以后,其吸附 HOCs 的高能吸附点位增加,从而导致更大的非线性吸附;同时由于碱提土样品的部分表面积和孔隙分别被无机沉淀所包裹和填充,从而导致吸附 HOCs 的比表面积降低,从而表现出更低的吸附能力。Xiao^[32]和 Ran^[26]等认为与土壤沉积物团聚体联系在一起的有机质表现出更低的吸附能力,而提取出来的有机质具有很高的吸附性能。他们认为这可能是因为这些颗粒有机质是作为一个团聚体存在于土壤或者沉积物中的。无机和有机物的覆盖和圈闭可能明显的减少有机质的内外表面积暴露在水溶液相中,因此与提取态相比表现出相对低的吸附能力。土壤和沉积物是一个动力学环境系统,无机沉淀在不同的物理化学条件(如冰冻-融化循环,有机质包裹等)下会发生反复的溶解和沉淀,从而覆盖土壤的

有机质表面。同时,他们的结果表明这些都导致有机污染物具有更小的生物可利用性并且降低颗粒态的土壤有机质吸附能力。

4 结 论

研究表明不同无机沉淀包裹和填充的老化碱提土样品比原始碱提土样品具有更小的吸附能力,同时老化样品的吸附性能随着无机沉淀离子的浓度增加而降低,可能是无机沉淀覆盖碱提土样品的内外表面积和填充碱提土样品的微孔所引起的,同时也可能是无机沉淀占据了吸附有机污染物的高能点位所致。因此,在考虑 HOCs 在环境中的归趋时,不仅要考虑吸附质的性质和吸附剂的结构和特性,还需要考虑吸附剂-吸附质系统在自然环境中的变化。

参 考 文 献

- [1] Wang C, Li F, Shi H, *et al.* The significant role of inorganic matters in preservation and stability of soil organic carbon in the Baoji and Luochuan loess/paleosol profiles, Central China [J]. *Catena*, 2013, 109: 186-194.
- [2] Lou L, Luo L, Cheng G, *et al.* The sorption of pentachlorophenol by aged sediment supplemented with black carbon produced from rice straw and fly ash [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 112: 61-66.
- [3] Yang Y, Zhang N, Xue M, *et al.* Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2170-2174.
- [4] Pan B, Xing B, Tao S, *et al.* Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7): 1262-1269.
- [5] Cornelissen G, Gustafsson Ö, Bucheli T D, *et al.* Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 6881-6895.
- [6] Luthy R G, Aiken G R, Bruseau M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3341-3347.
- [7] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al.* The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 2006, 313(5790): 1072-1077.
- [8] Louchart X, Voltz M. Aging effects on the availability of herbicides to runoff transfer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1137-1144.
- [9] Chung N, Alexander M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 109-115.
- [10] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [11] Lu X, Reible D D, Fleeger J W. Bioavailability and assimilation of sediment-associated benzo [a] pyrene by *Ilyodrilus templetoni* (oligochaeta) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(1): 57-64.
- [12] Lu X, Reible D D, Fleeger J W, *et al.* Bioavailability of desorption-resistant phenanthrene to the oligochaete *Ilyodrilus templetoni* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(1): 153-160.
- [13] Bouchard D, Wood A, Campbell M, *et al.* Sorption nonequilibrium during solute transport [J]. *Journal of contaminant hydrology*, 1988, 2(3): 209-223.
- [14] Steinberg S M, Pignatello J J, Sawhney B L. Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(12): 1201-1208.
- [15] Xing B, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8): 2432-2440.

- [16] Lu Y, Pignatello J J. Demonstration of the “conditioning effect” in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(21): 4553–4561.
- [17] Kan A, Fu G, Hunter M, *et al.* Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(7): 892–902.
- [18] Gevao B, Semple K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 3–14.
- [19] Zhao Q, Li P, Stagnitti F, *et al.* Effects of aging and freeze–thawing on extractability of pyrene in soil [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(4): 447–52.
- [20] Song J, Peng P a, Huang W. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(18): 3960–3967.
- [21] Wauchope R D, Koskinen W C. Adsorption–desorption equilibria of herbicides in soil: A thermodynamic perspective [J]. *Weed Science*, 1983, 504–512.
- [22] Huang W, Young T M, Schlautman M A, *et al.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(6): 1703–1710.
- [23] Weber W J, Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase–distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(3): 881–888.
- [24] Cheng H, Hu E, Hu Y. Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review [J]. *J Contam Hydrol*, 2012, 129–130(80–90).
- [25] Huang W, Peng P, Yu Z, *et al.* Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(7): 955–972.
- [26] Ran Y, Huang W, Rao P, *et al.* The role of condensed organic matter in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(6): 1953–1962.
- [27] Wen B, Zhang J, Zhang S, *et al.* Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3165–3171.
- [28] Xing B, Pignatello J J. Dual–mode sorption of low–polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 792–799.
- [29] Weber Jr W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(10): 1955–1962.
- [30] Xin J, Liu R, Fan H, *et al.* Role of sorbent surface functionalities and microporosity in 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether sorption onto biochars [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(7): 1368–1378.
- [31] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(11): 1360–1367.
- [32] Xiao B, Yu Z, Huang W, *et al.* Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less–polar organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22): 5842–5852.

Effect of Inorganic Ion Precipitation on Hydrophobic Organic Pollutant Adsorption by Non-extracted Soil Organic Matters

AN Xianjin^{1, 2}, XIAO Baohua¹, DI Xinyue¹, DONG Hui^{1, 2}, TANG Haiming^{1, 2}, WU Sensen^{1, 2}

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Hydrophobic organic pollutant adsorption by non-extracted soil organic matters was an important factors which affected the migration, transformation and fate of hydrophobic organic pollutants in soil. Aging was the results of organic pollutants interaction with soil for a long time, which influenced bioavailability of organic pollutant. Prior studies on aging of hydrophobic organic pollutants paid more attention to the mechanism of adsorption sequestration, but the variation of adsorbent themselves was rarely considered under natural condition. The research results show that alkali extract soil by different precipitate packaged and filled has smaller adsorption ability than original samples, and meanwhile the adsorption property decrease with increasing ion concentration of inorganic precipitate. The reason may be that the inner and outer surface areas of alkali extract soil are covered and the microspores are filled with inorganic precipitate; or the high energy sites to adsorb organic pollutant are occupied by inorganic precipitate.

Key words: hydrophobic organic pollutant; aging effect; inorganic ion precipitation; soil organic matter; natural environment process