

# 表生地球化学过程对土壤有机质吸附 疏水性有机污染物的影响

安显金<sup>1,2</sup>, 邸欣月<sup>1,2</sup>, 董慧<sup>1,2</sup>, 汤海明<sup>1,2</sup>, 肖保华<sup>1\*</sup>

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 550018

2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 疏水性有机污染物是土壤和沉积物中一类主要的污染物, 它直接或间接的影响着人类健康。通常土壤和沉积物中疏水性有机污染物的风险评估主要依据化学溶剂提取土壤和沉积物中的污染物浓度, 但是这种方法并没有考虑自然环境下, 土壤和沉积物的自身变化以及时间尺度对有机污染物的影响, 因此对有机污染物在环境风险评估缺乏一定的准确性。老化效应能在一定程度上有效解释上述问题。老化效应是有机污染物和土壤介质相互作用的结果, 传统上认为的老化效应没有考虑吸附剂自身的变化对有机污染物和土壤相互作用的影响, 而只注重污染物被土壤介质隔离的影响。实际上吸附剂自身受到各种自然环境作用的影响而发生改变, 从而影响土壤等吸附剂对疏水性有机污染物的吸附, 进而影响有机污染物的解吸和生物有效性。

本研究中, 使用无机化合物沉淀(碳酸钙和氢氧化铁)去覆盖土壤中的有机质表面并填充其微观孔隙(选用喀斯特地区典型的黄壤土和石灰土两种胡敏素 Humic (HM) 作为土壤有机质组分), 从而模拟自然环境中表生地球化学过程(例如干燥-湿润循环和冰冻-融化循环等)对土壤有机质的影响。该研究目的是探讨无机沉淀对土壤有机质中的吸附能力的影响, 从而证明吸附剂自身的改变也是影响老化效应的一个重要因素。

两种土壤 HM 组分使用 HF-HCl 处理, 去除原有的矿物离子, 如 Ca 和 Fe 以及硅酸盐矿物等无机组分等; 研究选取常见的疏水性有机污染物芘作为研究的吸附质, 其主要性质, 分子量, 溶解度和  $K_{ow}$  值分别为 202.3 g/mol, 0.135 mg/L 和 5.20。对两种吸附剂用无机沉淀进行包裹, 分别使用 3 种不同浓度的 Fe 和 Ca 离子去生成 3 种浓度的无机沉淀, 通过一次性批处理吸附实验方法, 对 12 种不同处理的吸附剂和 4 种未处理的吸附剂(共计 14 种吸附剂)进行吸附实验, 研究使用带有二极管检测阵列 UV 探测器和荧光探测器超高效液相色谱 Agilent 1290 测定有机污染物芘的浓度。

使用能量光谱 EDS 和扫描电镜 SEM 去测定不同处理吸附剂的包裹程度, 3 种不同浓度处理的无机沉淀含量随离子浓度的增加而升高。典型的弗朗德里希模型能够很好的拟合实验吸附数据。实验结果表明, 16 种吸附剂对芘的吸附等温线都是非线性的,  $n$  值范围为 0.52~0.75。原始黄壤土胡敏素的吸附等温线  $n$  值为 0.67, 原始石灰土胡敏素的  $n$  值为 0.61。12 种老化的胡敏素样品对污染物芘的吸附数据表明: 低浓度无机离子到高浓度离子处理的黄壤土 HM 的  $n$  值为 0.56~0.75; 石灰土同等处理的 HM 的  $n$  值为 0.52~0.76。黄壤土 HM 样品中, Fe 包裹的老化样品的  $n$  值和原始 HM 的值没有显著的不同, Ca 包裹的老化样品, 表现出更大的  $n$  值, 及更大的线性吸附, 这说明通过无机沉淀包裹或填充微孔后, 吸附剂吸附污染物主要受分配机制影响; 被 Fe 包裹的石灰土 HM 老化样品的  $n$  值更小, 说明非线性吸附特征更大, 而被 Ca 包裹的老化样品中, 吸附剂  $n$  值更大, 说明有更大的线性吸附。这说明 Fe 包裹的石灰土 HM, 不仅有分配机制还有表面吸附和孔填充机制; Ca 包裹的石灰土 HM 以分配机制为主。

通过有机碳标化系数  $K_{oc}$  值, 我们得出以下推断, 1) 对每一个吸附剂-吸附质系统来说,  $K_{oc}$  的计算值会随着  $C_e$  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 HM 样品比其它的老化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 HM 的样品有更大的吸附能力, 分析认为可能是 Fe 元素与黄壤中的一些官能团发生了相互作用或者 Fe 元素改变了黄壤土 HM 的结构, 从而使黄

壤土 HM 老化样品的吸附能力更强; 3) 在给定的  $C_e$  浓度下, 同种土壤老化的样品的  $K_{oc}$  值都随着无机离子浓度的增加而降低, 说明老化样品的吸附能力随无机离子浓度升高而降低。该研究表明, 在表生地球化学过程影响后, 土壤有机质发生改变表现出吸附能力下降, 这说明, 表生地球化学过程对有机污染物在环境中的迁移和归趋及生物有效性产生显著影响, 因此, 该方面的研究对有机污染物在环境中的风险评估和修复策略的制定具有理论指导意义。

**关键词:** 疏水性有机污染物; 老化效应; 无机沉淀; 土壤有机质胡敏素; 表生地球化学过程

**参考文献:**

- [1] Wang, C.; Li, F.; Shi, H.; Jin, Z.; Sun, X.; Zhang, F.; Wu, F.; Kan, S., The significant role of inorganic matters in preservation and stability of soil organic carbon in the Baoji and Luochuan loess/paleosol profiles, Central China. *Catena* **2013**, *109*, 186-194.
- [2] Lou, L.; Luo, L.; Cheng, G.; Wei, Y.; Mei, R.; Xun, B.; Xu, X.; Hu, B.; Chen, Y., The sorption of pentachlorophenol by aged sediment supplemented with black carbon produced from rice straw and fly ash. *Bioresource technology* **2012**, *112*, 61-6.
- [3] Yang, Y.; Zhang, N.; Xue, M.; Tao, S., Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environmental pollution* **2010**, *158*, (6), 2170-4.
- [4] Pan, B.; Xing, B.; Tao, S.; Liu, W.; Lin, X.; Xiao, Y.; Dai, H.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Yuan, H., Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption. *Chemosphere* **2007**, *68*, (7), 1262-9.
- [5] Schwarzenbach, R. P.; Escher, B. I.; Fenner, K.; Hofstetter, T. B.; Johnson, C. A.; Von Gunten, U.; Wehrli, B., The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* **2006**, *313*, (5790), 1072-1077.
- [6] Zhao, Q.; Li, P.; Stagnitti, F.; Ye, J.; Dong, D.; Zhang, Y.; Li, P., Effects of aging and freeze-thawing on extractability of pyrene in soil. *Chemosphere* **2009**, *76*, (4), 447-52.
- [7] Xiao, B.; Yu, Z.; Huang, W.; Song, J.; Peng, P. a., Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants. *Environmental science & technology* **2004**, *38*, (22), 5842-5852.
- [8] Cheng, H.; Hu, E.; Hu, Y., Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: a review. *Journal of contaminant hydrology* **2012**, *129-130*, 80-90.
- [9] He, Y.; Liu, Z.; Zhang, J.; Wang, H.; Shi, J.; Xu, J., Can assessing for potential contribution of soil organic and inorganic components for butachlor sorption be improved? *Journal of environmental quality* **2011**, *40*, (6), 1705-13.