

黑土组分吸附 2,4-二硝基甲苯的特征研究

孟瑞红, 段 林*

(南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要: 选用 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)作为有毒硝基污染物代表, 黑土作为典型的土壤代表, 采用摇瓶法, 研究了原土土样、去除腐植酸和富里酸土样以及去除有机质后的土样对 2,4-DNT 的吸附特征。在此基础上, 采用铯离子交换饱和土样的方法, 研究了黑土的无机矿物组分经离子饱和后对 2,4-DNT 吸附特征, 探讨了黑土有机和无机组分对吸附 2,4-DNT 的相对贡献。研究发现, 与 2,4-DNT 在原土上的吸附相比较, 去除腐植酸和富里酸组分对 2,4-DNT 的吸附影响甚微, 而完全去除黑土有机质后导致 2,4-DNT 的吸附降低了近一个数量级, 可见黑土有机质中不能被 NaOH 提取的组分(主要是腐黑物, 干酪根和黑碳)是影响 2,4-DNT 吸附能力的主导因素。同时还发现, 非极性有机物 1,3-DCB 与极性有机物 2,4-DNT 在土壤上的吸附主控机制不同, 前者以疏水作用占主导, 而后者主要受非疏水作用控制。另外, 无机矿物组分不是影响 2,4-DNT 在黑土上吸附的主导因素, 只有当水合性较弱的铯离子作为无机矿物的饱和离子时, 无机矿物组分对 2,4-DNT 的强烈吸附才能显现出来。

关键词: 2,4-二硝基甲苯; 吸附; 有机质; 无机矿物

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)02-0267-07 doi:10.11654/jaes.2013.02.009

Sorption of 2,4-Dinitrotoluene to Black Soil Components

MENG Rui-hong, DUAN Lin*

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria at Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

Abstract: Selecting 2,4-dinitrotoluene(2,4-DNT) as a toxic nitro-pollutant representative and black soil as a typical soil representative, the sorption of 2,4-DNT in various samples such as original soil, humic and fulvic acids free soil and organic fractions free soil samples were investigated by batch sorption experiments. We further studied sorption of 2,4-DNT in inorganic mineral fractions saturated and exchanged with cesium ion, and the relative contributions of the organic and inorganic components of soil to sorption of 2,4-DNT were investigated. Results showed that, comparing with adsorption of 2,4-DNT to original soil, removing mainly humic and fulvic acids of black soil had little influence on the sorption of 2,4-DNT, however, complete removal of the organic fraction decreased the sorption by nearly an order of magnitude. This indicated that non-NaOH extractable organic fraction(humin/kerogen and black carbon)of black soil was considered to be the dominant factors to the sorption of 2,4-DNT. The sorption mechanisms were quite different for apolar compound 1,3-DCB and polar compound 2,4-DNT. Sorption of 1,3-DCB was dominated by hydrophobic effect, however, non-hydrophobic sorption was driving forces for sorption of 2,4-DNT. Otherwise, inorganic mineral component in black soil was not the predominant component that contribute to the overall sorption of 2,4-DNT. Only when inorganic mineral was saturated with weakly hydrated cesium ion, 2,4-DNT showed strong adsorption affinity to inorganic mineral.

Keywords: 2,4-dinitrotoluene; sorption ; organic matter; clay minerals

收稿日期: 2012-08-10

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(200903040)

作者简介: 孟瑞红(1986—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学。E-mail: mengruihong@mail.nankai.edu.cn

* 通信作者: 段 林 E-mail: duanlin@nankai.edu.cn

2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)是重要的有机化学中间体,被广泛应用于农药、染料、医药及其他化工行业,同时2,4-DNT本身的急性毒性和潜在致癌性对人体健康和生态安全也构成了严重的威胁,是美国环境保护署列出的优先控制污染物之一^[1-2]。据以往研究经验,有机污染物在土壤上的吸附行为很大程度上调控着有机污染物在环境中的迁移转化和归宿,而且有机污染物在土壤上吸附能力的大小与土壤组分密切相关。因此,深入研究释放到环境中的2,4-DNT在土壤及其组分中的吸附特征是预防和控制其环境危害的重要前提。

土壤组分大体上可分为有机组分和无机矿物组分。对于非极性有机污染物(如多环芳烃(PAHs)、氯苯(CBs)等),吸附过程主要受土壤有机质的影响,有机污染物的吸附强度与土壤有机质含量(f_{oc})呈正相关^[3-6]。需要指出,土壤有机质是土壤中含碳有机物的总称,包含很多组分,主要包括腐植酸、富里酸、腐黑物、干酪根和黑碳等。不同的有机质成分结构和性质均有很大不同,因此对有机污染物的吸附也有很大差别。与无定形腐植酸和富里酸相比,腐黑物和干酪根具有更丰富的交联浓缩结构,对非极性溶质有强烈的吸附作用^[7-9]。对于极性有机物,土壤组分的影响显得更为复杂,土壤有机质各个组分对其吸附的贡献尚未形成定论,而且吸附除了受有机组分影响外,还与无机矿物组分相关。例如,硝基芳香化合物(农药4,6-二硝基邻甲酚等)在矿物表面表现出强烈的吸附作用,尤其是当弱水合离子 K^+ 和 Cs^+ 存在时^[10,18,20-22]。但是,在许多研究中观察到的对硝基化合物具有强烈吸附能力的土壤矿物组分之一蒙脱石粘土矿仅是土壤矿物质的一小部分^[21]。此外,在天然土壤中 K^+ 和 Cs^+ 通常并不是主要的可交换阳离子,在大部分土壤中主要的可交换阳离子是 Ca^{2+} ,而 Ca^{2+} 会抑制硝基芳香化合物在矿物表面的吸附^[20-21]。在这两个因素的影响下,天然土壤中矿物质对硝基芳香化合物的吸附能力可能受到很大制约。由此看来,土壤有机组分和无机矿物组分对极性的硝基化合物吸附相对贡献有待于进一步研究。

本文以2,4-DNT为目标污染物,并选用了1,3-二氯苯(1,3-DCB)作为对照,系统地研究了2,4-DNT和1,3-DCB在黑土原土土样、去除腐植酸和富里酸土样以及去除有机质土样对2,4-DNT和1,3-DCB的吸附特征,探讨了黑土组分中腐植酸与富里酸、腐黑物与干酪根和无机矿物对吸附2,4-DNT的

贡献;在此基础上,采用铯离子交换饱和和处理后的土样的方法,研究了黑土的无机矿物组分中的饱和离子类型对2,4-DNT的吸附特征,探讨了黑土的无机组分对吸附2,4-DNT的相对贡献。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与实验仪器

主要试剂:2,4-二硝基甲苯、1,3-二氯苯(标准品, Sigma-Aldrich 公司);正己烷、丙酮、甲醇(色谱纯,天津康科德化学试剂公司);叠氮化钠(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);氯化铯(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂);双氧水(30%,天津市化学试剂研究所);氢氧化钠(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);盐酸(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂);硝酸银(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂);氯化钠(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂);去离子水(饮用纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司)。

主要仪器:气相色谱(GC-6890N,美国Agilent有限公司);离心机(SIGMA 3-18K,德国西格玛公司);旋转混合器(上海强运科技有限公司);冷冻干燥机(LGJ-18,北京松源华兴科技发展有限公司)。

1.2 土壤的采集、处理和性质表征

实验所用黑土采自天津宁河县,取0~20 cm表层土壤,去除碎石、败叶等杂物自然风干后用研钵捣碎研细,过1 mm孔径筛后贮于4℃冰箱备用,经检测无背景污染物干扰。实验采用黑土原土、去腐植酸和富里酸土样、去有机质土样、 Cs^+ 饱和黑土原土、 Cs^+ 饱和去腐植酸和富里酸土样和 Cs^+ 饱和去有机质土样,分别简写为Soil-1、Soil-2、Soil-3、Soil-1- Cs 、Soil-2- Cs 、Soil-3- Cs 。

去腐植酸和富里酸土样的制备:取400 g黑土放到2 L的烧杯中,加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液,置于磁力搅拌器上充分混合浸泡2 h,静置12 h,土壤样品中的碳酸盐被去除。取出上清液,向沉淀物中加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠,放置于磁力搅拌器上,充分混合12 h,静置12 h,取出上清液,将剩余样品用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调节至中性,用去离子水冲洗直至上清液为中性为止,最后将离心得到的泥浆冷冻干燥,贮存备用。

去有机质土样的制备:取500 g黑土放到2 L的烧杯中,慢慢加入500 mL 30%的双氧水,用玻璃棒搅拌直到不产生气泡为止。然后将烧杯放到恒温水浴中50℃加热直至不再产生气泡为止。重复上述操作三

次。用去离子水洗烧杯中的土壤悬浊液,离心,重复上述操作三次。最后将离心得到的泥浆冷冻干燥,贮存备用。

铯离子饱和土样的制备:首先分别取 100 g Soil-1、Soil-2、Soil-3,各加入 200 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铯溶液,混合 24 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心后去上清液,然后再加入 200 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铯溶液。上述过程至少重复两次后用去离子水洗涤、离心,取出上清液用硝酸银溶液滴定以检测是否存在氯离子。重复上述操作直至上清液中检测不到氯离子为止。最后将离心得到的泥浆冷冻干燥,贮存备用。

按照常规方法测定了土壤的部分理化性质,结果见表 1。

1.3 吸附实验

吸附实验采用摇瓶法,具体操作如下:准确称取 1~10 g 的受试土壤样品置于 40 mL EPA 标准吸附瓶中,首先加满预先配好的背景液(内含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的叠氮化钠),密封后旋转振荡 48 h 以充分润湿土壤,然后用微量进样针加入预定初始浓度的 2,4-DNT 和 1,3-DCB 甲醇储备液(确保甲醇加入量不超过背景液总量的 0.5%),然后适当补充背景液不留顶空,加盖密封后于旋转混合器上以 $3 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度室温下($22 \sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)分别振荡 21 d 和 7 d 以确保吸附达到充分平衡(平衡时间根据动力学数据得到)。待样品达到吸附平衡后,取下 EPA 瓶以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 30 min,然后用色谱纯正己烷萃取上清液中的 2,4-DNT 和 1,3-DCB,采用 GC-ECD 分别测定其浓度,用质量平衡计算得到吸附质在土样上的吸附量。

1.4 吸附等温线模型

线性吸附模型认为有机污染物在土壤沉积物上的吸附相浓度与其溶解相浓度成正比,即

$$q = K_d \cdot C_e \quad (1)$$

式中: $q(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 分别为吸附相和溶解相污染物的平衡浓度, $K_d(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$ 为土壤-水分配系数。

实验所选吸附质在土壤样品上的吸附等温线同时也采用了 Freundlich 模型拟合:

$$q = K_F \cdot C_e^n \quad (2)$$

式中: q 和 C_e 的意义同式(1); $K_F(\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1})$ 为 Freundlich 吸附系数; n 为 Freundlich 指数,表示吸附的非线性程度。以 $\lg q$ 对 $\lg C_e$ 作图,从拟合得到的相关方程中计算可得到 n 和 K_F 的值。

1.5 正十六烷-水分配系数疏水标化方法

整个吸附体系的溶剂是水,水分子能够参与氢键、极化作用、电子供-受体作用等许多特殊作用,因此为了更准确地比较极性不同的污染物在吸附剂上的吸附程度,必须排除溶剂水分子的影响。利用有机污染物的正十六烷-水分配系数标化污染物的液相浓度是一种行之有效的办法,因为正十六烷只是一种简单的惰性溶剂,含有的饱和碳氢结构不能参与形成氢键等特殊作用,可以更好地直观反映有机污染物的非疏水性吸附作用。

正十六烷的疏水性标化方法:

$$C_H = K_{HW} \cdot C_e \quad (3)$$

式中: $C_H(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为平衡时污染物在正十六烷中的浓度; C_e 的意义同式(1); $K_{HW}(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$ 为污染物的正十六烷-水分配系数。

1.6 分析方法和质量保证

GC/ECD 分析 2,4-DNT 的条件是:进样口温度为 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$;柱初温 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$,然后以 $60 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保留 3 min;检测器温度为 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$;高纯氮载气流速为 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,分流比为 10:1。

GC/ECD 分析 1,3-DCB 的条件是:进样口温度

表 1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physic-chemical characteristics of the tested soils

土壤样品	pH	$f_{oc}/\%$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	颗粒分布/ $\%$		
				砂粒($1 \sim 0.05 \text{ mm}$)	粉粒($0.001 \sim 0.05 \text{ mm}$)	粘粒($<0.001 \text{ mm}$)
Soil-1	8.2	4.10	26	6	44	50
Soil-2	8.1	3.40	29	4	44	52
Soil-3	8.0	0.78	21	0	46	54
Soil-1-Cs	8.6	3.90	26	4	44	52
Soil-2-Cs	7.9	3.60	30	0	40	50
Soil-3-Cs	8.4	0.75	17	0	40	50

注:CEC 为阳离子交换量。

为200℃;柱初温80℃保留1min,以10℃·min⁻¹升到160℃,然后以50℃·min⁻¹升到240℃;检测器温度为300℃;高纯氮载气流速为1.0 mL·min⁻¹,分流比为1:1。

实验加入叠氮化钠作抑菌剂防止细菌的生长,在吸附过程中使用密封棕色瓶避光振荡,以防止挥发和光解。空白对照实验表明,瓶中溶解相的吸附质在实验时间范围内浓度保持不变,没有发生降解和挥发。所有实验数据点均做两个平行样。

2 结果与分析

对受试土样进行了基本理化性质的表征(表1)。黑土原土 pH 值为 8.2, 处理之后土壤样品 pH 值为 7.9~8.4, 前后变化不大, 六种土壤样品均为碱性土壤。原土、去除腐植酸与富里酸土壤和去有机质土样阳离子交换量分别为 26、29、21 cmol·kg⁻¹, 去除土壤腐植酸、富里酸和有机质阳离子交换量变化不大, 经 Cs⁺饱和交换后土壤的阳离子交换量也没有太大变化。对于黑土原土(Soil-1)和铯离子交换的黑土原土(Soil-1-Cs), 采用氢氧化钠去除黑土腐植酸和富里酸组分后(Soil-2 和 Soil-2-Cs), 土壤有机碳含量占对应的土壤样品总量的相对量只有稍微地降低;而采用双氧水去除黑土有机质组分后(Soil-3 和 Soil-3-Cs), 土壤有机碳含量占对应的土壤样品总量的相对量降低非常明显(考虑到氢氧化钠处理和双氧水处理过程中土壤样品总量不可避免的损失, 本文未采用有机碳下降的绝对量加以对比)。

图1为2,4-DNT和1,3-DCB在黑土原土(Soil-1)、去腐植酸和富里酸土壤(Soil-2)和去有机质土壤(Soil-3)上的吸附等温线。从图1可以看出, 腐植酸和富里酸的去除对2,4-DNT和1,3-DCB吸附的影响很小;而去除有机质后, 2,4-DNT和1,3-DCB的吸附都明显弱于其在原土上的吸附, 相差约一个数量级。在所研究的浓度范围内, 1,3-DCB的吸附量减少了约78.9%, 2,4-DNT的吸附量减少了54.9%~79.4%, 在低浓度时去除有机组分对2,4-DNT的吸附影响更为明显。

采用线性模型和 Freundlich 模型对吸附等温线数据进行拟合, 拟合结果列于表2中。所有拟合参数均通过 Sigmaplot 10.0 软件拟合得到($P < 0.0001$)。从拟合的相关性系数 R^2 来看, 与线性模型相比, Freundlich 模型能更好地拟合 2,4-DNT 和 1,3-DCB 在土壤样品上的吸附, 其中采用线性模型对 2,4-DNT 在黑土原土上的吸附等温线拟合, R^2 值仅为 0.827, 表

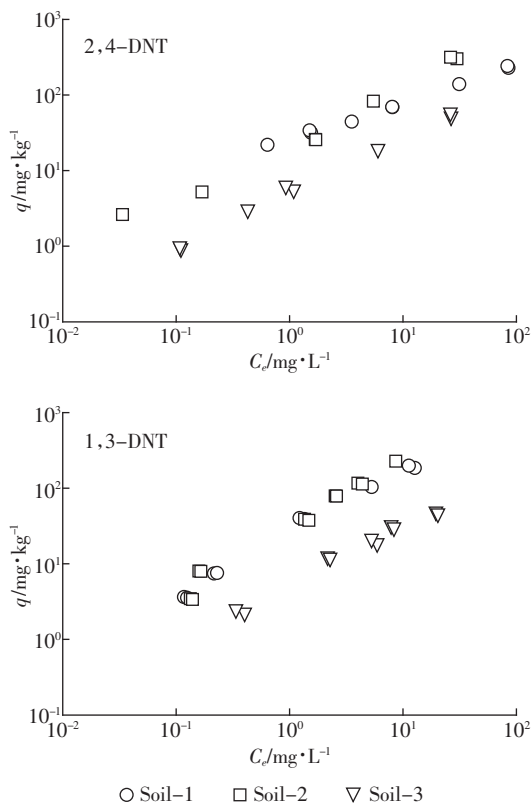


图1 吸附质在土样上的吸附等温线

Figure 1 Sorption isotherms of sorbates on soil samples

明其在黑土原土上的吸附呈高度非线性。

图2为2,4-DNT在6种受试土壤上的吸附 $\lg K_d$ 值的对比, 其中 K_d 为吸附平衡后 $C_e = 1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 计算得到的固相浓度 q 与水相浓度 C_e 的比值。从图2可以看出, 一方面铯离子饱和处理后土壤对2,4-DNT的吸附明显强于未经饱和的土壤, 特别是在铯离子饱和和去有机质土壤上的吸附 $\lg K_d$ 值增加了至少一倍; 另一方面2,4-DNT在铯离子饱和后的3种土壤上的吸附 $\lg K_d$ 值非常接近。

3 讨论

与2,4-DNT和1,3-DCB在黑土原土上的吸附相比较, 黑土中腐植酸和富里酸所占的比例较小, 在本研究中对2,4-DNT和1,3-DCB的吸附不占主导作用, 而完全去除黑土有机组分后导致2,4-DNT和1,3-DCB的吸附降低了近一个数量级, 可见未被NaOH提取的有机质(主要是腐黑物、干酪根和黑碳)对DCB和DNT的吸附起主导作用, 是影响2,4-DNT和1,3-DCB吸附能力的主导因素, 而腐植酸、富里酸和无机矿物对2,4-DNT和1,3-DCB吸附贡献相对较小。

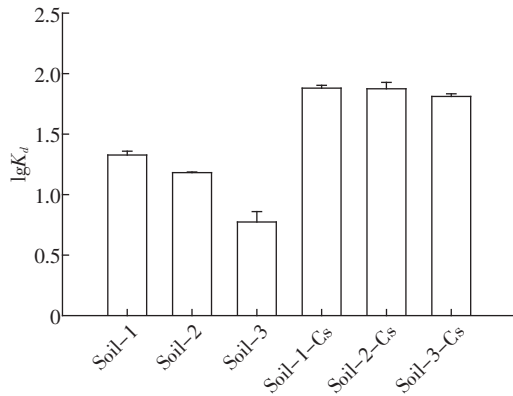


图 2 2,4-二硝基甲苯在 6 种处理后的土壤上 $\lg K_d$ 值的对比
Figure 2 Comparison of $\lg K_d$ value of 2,4-dinitrotoluene in six treaded soils

3.1 土壤有机组分对吸附的影响

有机化合物在土壤中的吸附主要存在着两种机理:一是有机污染物在土壤有机质中的分配作用,其吸附等温线是线性的;二是表面吸附作用,其作用力是各种化学键力,如氢键、离子偶极键、配位键作用的结果,其吸附等温线是非线性的,并存在竞争吸附。从表 2 线性模型的 R^2 值可见,在实验浓度范围内黑土原土对 1,3-DCB 的吸附符合传统的线性模型,所以 1,3-DCB 在土壤上的吸附以在土壤有机质中的疏水分配为主。

与 1,3-DCB 相比,2,4-DNT 在原土黑土上的吸附等温线表现出了高度的非线性,反映了其吸附点位的高度异质性(从表 2 拟合得到的 n 值可以看出)。尽管 1,3-DCB 的正辛醇-水分配系数要比 2,4-DNT 大一个数量级以上(表 2),但当 1,3-DCB 和 2,4-DNT 的水相平衡浓度为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其表观平衡分配系数 K_d 分别为 35.7 、 $33.8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明两种污染物在黑土原土上的吸附强度相差并不大。另外,对两种污染物的吸附等温线采用正十六烷-水分配系数疏水性标化

(图 3)后,可以观察到两种污染物的吸附出现了明显的两个分区:非极性芳香族化合物 1,3-DCB 和极性硝基芳香族化合物 2,4-DNT,吸附亲和力顺序为: $2,4\text{-DNT} > 1,3\text{-DCB}$ 。研究表明,1,3-DCB 在土壤上的吸附主要受疏水作用控制,而极性化合物 2,4-DNT 除了受疏水作用影响外,还受硝基芳香化合物与土壤有机质间的特殊作用(非疏水作用)影响。文献中也有类似的研究结果,如 Liu 等^[26]发现硝基苯类、敌草腈、二氯苯酚等极性污染物与土壤有机质之间的极性作用或特殊作用对极性污染物在土壤上的吸附有很大贡献,认为硝基化合物与土壤有机质间存在 π - π 电子供体-受体作用。研究发现,硝基芳香污染物在纳米碳管、黑碳上表现出非常强的吸附,主要是由于硝基芳香化合物与纳米碳管或黑碳的石墨化片层结构产生的 π - π 电子供受体作用^[17,25]。硝基为强吸电子基团,会使得苯环上电荷密度下降,含有硝基的极性芳香族有机污染物是很强的电子受体物质,可以同与之

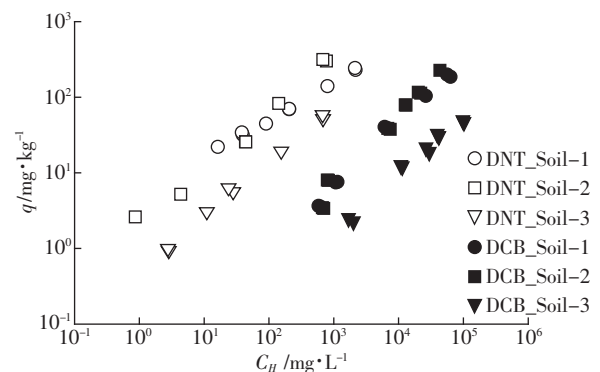


图 3 比较吸附质在土样上的吸附等温线
(水相浓度用正十六烷疏水标化)

Figure 3 Comparison of sorption isotherms of sorbates on soil samples (aqueous-phase concentrations are normalized for hydrophobic effect with n-hexadecane)

表 2 吸附实验数据

Table 2 Summary of sorption experiments

污染物	$C_{sat}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\lg K_{ow}$	$\lg K_{f/w}$	吸附剂	Freundlich 模型			线性模型	
					$K_d/\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1}$	n	R^2	$K_d/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2
DNT	0.816	2.00	3.70	Soil-1	24.0 ± 1.4	0.512 ± 0.01	0.997 3	2.91 ± 0.28	0.827 7
				Soil-2	20.6 ± 5.6	0.810 ± 0.08	0.990 2	11.0 ± 0.46	0.982 3
				Soil-3	5.61 ± 0.94	0.698 ± 0.05	0.993 0	0.39 ± 0.07	0.989 3
DCB	0.501	3.53	1.41	Soil-1	31.2 ± 4.1	0.724 ± 0.05	0.989 4	15.9 ± 0.77	0.959 9
				Soil-2	30.9 ± 1.6	0.924 ± 0.03	0.995 6	24.3 ± 1.07	0.955 9
				Soil-3	7.60 ± 0.97	0.620 ± 0.05	0.974 9	2.68 ± 0.19	0.897 2

注:实验数据为平均值±标准偏差, C_{sat} 为吸附质在水中的饱和溶解度, K_{ow} 为正辛醇-水分配系数, K_d 为线性模型拟合吸附数据得到。

接触的电子供体物质产生强电子供受体作用。土壤有机组分含有大量的芳香环结构和极性基团,因此2,4-DNT与土壤间的较强的亲和力可能是由于其与土壤腐黑物、干酪根和黑碳组分的富 π 电子区域间产生的 π - π 电子供受体作用导致的。

3.2 土壤无机矿物对吸附的影响

硝基化合物和无机矿物间的特殊作用也可能一定程度上促进其吸附,例如已有大量研究表明硝基芳香化合物与矿物间存在强烈的吸附作用^[10,18-24],硝基化合物能与砂土矿物硅氧外表面形成电子受体供体络合物极大地促进吸附。但本研究中发现去除有机质后的土样(Soil-3)对2,4-DNT的吸附却大大减弱,与其在原土(Soil-1)上的吸附强度至少相差一个数量级,可见残留的无机矿物组分对2,4-DNT的吸附并没有突出贡献。为寻找产生矛盾的原因,当受试土壤采用水合性较弱的铯离子饱和之后,发现对2,4-DNT的吸附强度约增加了一个数量级,表明无机矿物与2,4-DNT间的特殊作用只有在矿物被水合性较弱的离子饱和后才能得以体现。这与文献中的报道相一致。例如,Haderlein等研究发现硝基芳香化合物在矿物上的吸附与矿物表面可交换阳离子的水合能力有关,可交换阳离子的水合能力越弱矿物对于硝基化合物的吸附越强,水合能力较强的钙离子、锂离子、镁离子、铝离子和钠离子等会抑制硝基化合物在矿物表面的吸附,而水合能力较弱的铵离子、钾离子和铯离子等会显著促进硝基化合物在矿物表面的吸附^[10,18-19]。由于天然土壤中可交换离子常常为水合性较强的钙离子、钠离子和镁离子,无法凸显硝基化合物与无机矿物间的特殊作用,无机矿物组分对硝基芳香化合物在土壤中的吸附的贡献相对较小。

4 结论

(1) 黑土的不同组分对极性的硝基化合物2,4-DNT的吸附贡献并不相同,黑土有机组分中的腐黑物、干酪根和黑碳组分是影响2,4-DNT吸附能力的主导因素,而腐植酸、富里酸和无机矿物组分对2,4-DNT吸附贡献相对较小。

(2) 疏水作用是黑土吸附非极性化合物1,3-DCB的主要驱动力,2,4-DNT在黑土上的吸附主要是由硝基化合物与有机质的特殊(非疏水)作用控制。

(3) 无机矿物组分对2,4-DNT在黑土中的吸附的贡献仍相对较小,只有土壤被水合性较弱的离子(如Cs⁺)饱和时才能体现。

参考文献:

- [1] Larry Keith, William Telliard. Priority pollutants: I—A perspective view [J]. *Environmental Science and Technology*, 1979, 13(4):416-423.
- [2] 徐镜波, 景体淞. 2,4-DNT对鲤鱼的急性和亚急性毒性 [J]. *环境科学*, 1998, 19(2):89-91.
XU Jing-bo, JING Ti-song. The acute and subacute toxicity of 2,4-DNT to carp [J]. *Environmental Science*, 1998, 19(2):89-91.
- [3] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments [J]. *Water Research*, 1979, 13(3):241-248.
- [4] Huang Weilin, Young Thomas M, Schlautman Mark 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 and Technology*, 1997, 31(6):1703-1710.
- [5] Pan B, Xing B S, Tao S, et al. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7):1262-1269.
- [6] 王方, 张承东. 1,1,2,2-四氯乙烷在土壤中的吸附解吸研究及解吸滞后的新型模型模拟 [J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(2):295-300.
WANG Fang, ZHANG Cheng-dong. Sorption and desorption of 1,1,2,2-tetrachlorethane in soils and new model prediction of desorption hysteresis [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):295-300.
- [7] Bonin J L, Simpson M J. Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: The result of structure or conformation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(1):153-159.
- [8] Kang S H, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(1):134-140.
- [9] Luo L, Zhang S Z, Ma Y B. Evaluation of impacts of soil fractions on phenanthrene sorption [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(6):891-896.
- [10] Haderlein S B, Weissmahr K W, Schwarzenbach R P. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(2):612-622.
- [11] 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 and Technology*, 2005, 39(18):6881-6895.
- [12] Ghosh U, Zimmerman J R, Luthy R G. PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(10):2209-2217.
- [13] Song J Z, Peng P A, Huang W. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(18):3960-3967.
- [14] Accardi-Dey A, Gschwend P M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(1):21-29.
- [15] Bucheli T D, Gustafsson Ö. Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorp-

- tion observations[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(24):5144–5151.
- [16] Cornelissen G, Gustafsson Ö. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(1):148–155.
- [17] Zhu D, Pignatello J J. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon(charcoal)assisted by graphite as a model[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(7):2033–2041.
- [18] Boyd S A, Sheng G, Teppen B J, et al. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(21):4227–4234.
- [19] Johnston C T, De Oliveira M F, Teppen B J, et al. Spectroscopic study of nitroaromatic-smectite sorption mechanisms[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(24):4767–4772.
- [20] Li H, Teppen B J, Johnston C T, et al. Thermodynamics of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(20):5433–5442.
- [21] Li H, Sheng G, Teppen B J, et al. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(1):122–131.
- [22] Charles S M, Li H, Teppen B J, et al. Quantifying the availability of clay surfaces in soils for adsorption of nitrocyano benzene and diuron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(24):7751–7756.
- [23] Charles S M, Teppen B J, Li H, et al. Exchangeable cation hydration properties strongly influence soil sorption of nitroaromatic compounds[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(5):1470–1479.
- [24] Charles S M, Teppen B J, Li H, et al. Fractional availability of smectite surfaces in soils for adsorption of nitroaromatic compounds in relation to soil and solute properties[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, 72(3):586–594.
- [25] Chen W, Duan L, Zhu D. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(24):8295–8300.
- [26] Liu P, Zhu D, Zhang H, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):1053–1060.

“第五届全国农业环境科学学术研讨会” 征文通知

各有关单位和专家:

第五届全国农业环境科学学术研讨会拟定于 2013 年 4 月 19—22 日在江苏省南京市召开。会议主题为“农业环境与生态安全”。现将会议有关征文事宜通知如下:

一、论文征集范围

1.污染生态研究;2.土壤污染与修复研究;3.农业面源污染与治理研究;4.农业温室气体减排潜力与技术评估研究;5.有机污染物环境行为控制研究;6.农业废弃物处理及资源化利用研究;7.农业环境质量与农产品安全研究;8.农业环境风险评价与预警体系研究;9.生态农业、生物多样性保护及转基因环境安全研究。

二、论文要求

- 1.论文应是未公开发表或未在全国性学术会议上交流过的学术论文;
- 2.论文请用 Word 格式录入,并通过 E-mail 信箱投稿,投稿前须严格审查,文责自负;
- 3.论文格式请按《农业环境科学学报》征稿简则的要求撰写;
- 4.截稿日期:2013 年 3 月 10 日;

5.投稿信箱:E-mail:caep@vip.163.com(来稿请务必注明“学术会议论文”)。审阅合格的论文编入《第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集》,入选 CNKI《中国重要会议论文全文数据库》。研讨会上评选的优秀会议论文将集中刊登在《农业环境科学学报》2013 年第 8 期,并对优秀论文颁发证书及奖金。

三、联系方式

通信地址:300191 天津市南开区复康路 31 号《农业环境科学学报》编辑部

联系人:李无双(13702119778) 潘淑君(13920028209)

电话(传真):022-23674336

E-mail: caep@vip.163.com <http://www.aes.org.cn>