

不同金属离子及三氯乙烯(TCE)初始浓度对有机-矿质复合体的吸附影响研究

张小亮, 何江涛*, 石钰婷, 苏思慧, 李 玮

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要:有机-矿质复合体对有机污染物的吸附,是直接影响有机污染物在地质环境中迁移、转化及归宿的重要因素,多价金属离子在有机质与粘土矿物相互作用形成复合体的过程中起到重要作用。为研究不同离子对有机质与粘土矿物的结合及其对有机污染物吸附行为的影响,以蒙脱土和腐植酸模拟地质吸附剂中的粘土矿物和有机质,分别加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 金属离子,制备成有机质含量一定的不同离子有机-矿质复合体,进行对 TCE 的吸附批实验。结果表明,模拟土样 Ca^{2+} 离子复合体直接拟合曲线在叠加计算曲线之上,而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子复合体直接拟合曲线均在叠加计算曲线之下,说明 Ca^{2+} 离子的加入增强了有机-矿质复合体整体对 TCE 的吸附能力, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子有机-矿质复合体吸附性能则减弱; Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 金属离子的加入均降低了复合体中有机质对 TCE 的亲合力,但 Ca-M-HA 复合体中有机质对 TCE 的亲合力强于 Fe(Al)-M-HA 复合体;TCE 初始浓度对不同离子有机-矿质复合体的影响存在差异,在 TCE 低浓度段,复合体 K_{om} 值随着 TCE 浓度的增高而增大,且 Ca-M-HA 复合体较 Al-M-HA 和 Fe-M-HA 复合体增加幅度更大,在 TCE 高浓度段,TCE 初始浓度对 Al-M-HA 和 Fe-M-HA 复合体 K_{om} 值的影响随着浓度的增加而减小后趋于稳定,而此时 TCE 初始浓度对 Ca-M-HA 复合体吸附行为影响仍然不能忽略。

关键词:有机-矿质复合体;吸附;多价金属离子;三氯乙烯

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)1-0095-08 doi:10.11654/jaes.2013.01.015

The Influence of Different Metallic Cations and TCE Initial Concentration on the Sorption Behavior of Organo-mineral Complexes

ZHANG Xiao-liang, HE Jiang-tao*, SHI Yu-ting, SU Si-hui, LI Wei

(Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract:Organo-mineral complexes are commonly distributed in natural environments. They play very important roles in regulating the transport and retention of hydrophobic organic contaminants in soils and sediments. Among the studies of organo-mineral complexes properties to their sorption characteristics, the significant of polyvalent metallic cations in banding organic matters (OM) to mineral surfaces should be taken into account. In order to examined the formation of organo-mineral complexes with different metallic cations and determined its sorption characteristics, montmorillonite (MMT) and humic acid (HA) were used to represent clay mineral and OM of geo-sorbents respectively, while different polyvalent metallic cations (Ca^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+}) were added into samples to simulate cation complexes. A hypothetical model was made to distinguish whether there were interactions between HA and MMT in our experiments. The results showed that the sorption capabilities of organo-mineral complexes were enhanced greatly, when Ca^{2+} was added in the complexes. But the opposite phenomenon was observed when Fe^{3+} and Al^{3+} act were added. K_{om} calculation results showed that all the 3 kinds of cations decreased the humic acid affinity to the TCE. But the affinity to the TCE of humic acid in Ca-M-HA was stronger than in Fe (Al)-M-HA. The TCE initial concentration could also affect the sorption of organo-mineral complexes with different cations. At low initial concentrations, with $C_0=500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ as the boundary, the K_{om} of organo-mineral complexes increased with the increasing concentrations, and the increased degree of Ca-M-HA complexes were larger than the Al-M-HA complexes and Fe-M-HA complexes; while at the high initial concentrations, the K_{om} of organo-mineral complexes first decreased with the increasing initial concentrations and then tended to stability. However, the effect of TCE initial concentration to the sorption of Ca-M-HA complexes should not be neglected.

Keywords:organo-mineral complexes; adsorption; polyvalent metallic cations; TCE

收稿日期:2012-06-20

基金项目:国家自然科学基金项目(40702060);中央高校基本科研业务资助项目(2011PY0220)

作者简介:张小亮(1987—),男,硕士研究生。E-mail:zxiaoliang1987@126.com

*通信作者:何江涛 E-mail:jthe@cugb.edu.cn

有机污染物在土壤环境中的吸附行为,是直接影响了有机污染物在环境中迁移、转化及其归宿的重要因素^[1-9]。土壤环境中的有机质颗粒和矿物质颗粒很少单独存在,它们均是通过一定的作用力结合在一起,形成有机-矿质复合物^[10-11]。土壤/沉积物对有机污染物的吸附实际上是由土壤/沉积物中有机质和矿物组分两者共同作用的结果。2003 年 Gunasekara 和 Xing 在其研究中首次提出,有机质和无机矿物相互作用形成有机-矿质复合物(organo-mineral complex),可能会使靠近粘土矿物表面的无定形有机质重新排列成更为紧密的有机质,进而影响到有机质的吸附行为^[12]。2007 年 Kleber 等在研究土壤中有有机-矿质复合物相互作用过程中,提出了有机质的分子片段在矿物表面自组形成带结构的模型^[15]。2001 年 Chorover 和 Amistadi 在研究有机质与粘土矿物相互结合过程中发现有机质不同组分与粘土矿物主要通过配位体交换结合在一起的,且有机质中分子量较大、酸性及芳香度较高的组分更容易吸附到粘土矿物上^[13]。然而金属离子在形成和稳定土壤有机-矿质复合物中起着重要作用,最典型的金属离子主要是 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 。倪进治等从自然土壤中有有机质与矿物结合的方式出发,研究了 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 桥键的有机-矿质复合物对菲的吸附行为中发现,不同离子桥键的复合物 KF (Freundlich 常数) 值的大小与复合物中有机质的含量高低次序不一致^[14]。徐建民等在研究钙键复合物和铁铝键复合物中腐植酸的性状特征中认为两类复合物中腐植物质由于其键和条件、反应和成分的差别而具有不同的特征,铁铝键复合物中富啡酸的芳化度低于钙键复合物^[15]。Ellerbrock 等认为,有机-矿质复合物的形成主要由有机质中的亲水官能团和矿物表面的多价金属离子相互作用形成^[16]。因此,有机质与粘土矿物的相互作用、多价金属离子的存在与否、以及有机质组成成分的不同都将影响到有机质在矿物表面的分布与复合物的形成,进而影响到整个固相介质对有机污染物的吸附。

为了进一步研究有机-矿质复合物对有机污染物的吸附行为,本文选择三氯乙烯(TCE)为典型有机污染物^[17],以蒙脱土和腐植酸模拟地质吸附剂中的粘土矿物和有机质,分别加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 金属离子,制备成不同离子的有机-矿质复合物,对 TCE 进行吸附批实验,探讨不同离子有机-矿质复合物对 TCE 吸附行为的影响;同时探讨了 TCE 不同初始浓度对不同离子有机-矿质复合物吸附行为的影响。

1 材料与方法

1.1 模拟不同离子有机-矿质复合体制备

模拟土样以蒙脱土模拟土壤粘土矿物,以腐植酸模拟土壤有机质,用筛分法(250 目筛)分离出 $<2\ \mu\text{m}$ 粘土矿物组分,均分成 4 份,每份 35.00 g。分别将 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (150 mL) 的 CaCl_2 、 FeCl_3 和 AlCl_3 溶液加入三组均分粘土矿物中振荡浸泡 1 周,冷冻干燥至粉末后过 250 目筛密封保存,制备成 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的蒙脱土,分别用 Ca-M、Fe-M、Al-M 表示;分别称取 1.00 g 腐植酸溶解于 150 mL 浓度为 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH9.0 的 CaCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 溶液中,将所配溶液分别加入对应的饱和 Ca-M、Fe-M 和 Al-M (每份土样均 35.00 g) 中,振荡浸泡 1 周后冷冻干燥过 250 目筛密封保存,制备成 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的有机-矿质复合物,表示为 Ca-M-HA、Fe-M-HA、Al-M-HA;不加离子蒙脱土和腐植酸复合物为 $\text{H}_2\text{O-M-HA}$, 纯蒙脱土和纯腐植酸编号为 MMT、HA^[14-15,17]。模拟土样制备所用蒙脱土为分析纯,腐植酸为化学纯,均购自国药集团化学试剂有限公司。TCE 为分析纯,北京化工厂出品。TCE 密度为 $1.47\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,甲醇为色谱纯由 Burdick & Jackson 公司出品。模拟土样参数见表 1。

1.2 吸附实验方法

采用批实验吸附方法。准确称取吸附剂样品 50.00 mg 于 20 mL 顶空瓶中,加入不同浓度梯度($50\sim 2000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 TCE 溶液 20.00 mL (加入的溶液体积尽量使顶空瓶上部空间很小),迅速压盖密封。每一 TCE 浓度组设置一个不加吸附剂样品的空白控制样,按同样操作步骤进行,以扣除挥发的影响。将顶空瓶置于空气浴振荡器中,在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下以 $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h (吸附平衡时间通过吸附动力学实验确定)。平衡

表 1 模拟土样参数表

Table 1 Parameters of simulated samples

样品编号	矿物种类和含量/%			粘土矿物 总量/%	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	f_{om} / %
	石英	石膏	方石英			
MMT	1.1	—	0.8	98.1	46.840 7	0
Ca-M	1.1	—	0.8	98.1	6.832 2	0
Fe-M	1.1	—	0.8	98.1	7.889 2	0
Al-M	1.1	—	0.8	98.1	84.236 3	0
Ca-M-HA	0.6	—	0.8	93.0	6.251 0	2.78
Fe-M-HA	1.3	—	0.6	98.1	6.470 2	2.78
Al-M-HA	1.3	—	1.1	97.6	51.711 2	2.78
$\text{H}_2\text{O-M-HA}$	1.2	—	0.6	98.2	46.711 9	2.78

注:“—”为未检出; f_{om} 为模拟土样中有机质含量,无量纲。

后以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 用移液枪取上清液 5 mL 注入 10 mL 顶空瓶中, 迅速压盖密封。在气相色谱仪中测试 TCE 浓度, 以实测浓度作为液相平衡浓度, 以空白控制样平衡时的 TCE 浓度作为液相初始浓度 (扣除挥发的影响, 挥发损失量不超过 5%)^[11, 14, 20-22]。

1.3 分析方法

模拟土样比表面积分析采用 3H-2000 系列全自动氮吸附比表面积分析仪测定。比表面积分析主要用于不同离子有机-矿质复合体制备前后粘土矿物比表面积的表征 (见表 1)。同时对模拟土样进行电镜扫描 (HITACHI (日立) S-450 型) 和傅里叶变换红外光谱 (NICOLET iN10 MX 红外光谱仪) 测试表征。TCE 分析测试采用美国安捷伦公司 7694E 顶空进样器和 CerityQA-QC 化学工作站的 Agilent 6820 气相色谱仪, 检出限为 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 使用灵敏度较高的 HP-624 色谱柱, ECD 检测器, 进样口温度 160°C , 色谱柱流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 炉温 70°C (保持 10 min), 检测器 ECD 温度 300°C , 顶空进样器条件 (温度): Vial 60°C 、Loop 70°C 、Triline 80°C ^[2, 11, 14, 20, 22]。

1.4 数据分析

吸附实验数据采用 Henry 线性方程和叠加计算模型进行分析。Henry 线性方程:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡时吸附质在吸附剂中的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡时液相溶质浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; K_d 为 TCE 的分配系数。

假设模拟土样不同离子有机-矿质复合体是由不同离子蒙脱土 (Ca-M、Fe-M 和 Al-M) 和腐植酸 (HA) 两种吸附域的构成体, 在此基础上提出了固相介质不同吸附域间叠加计算模型; 当不同离子蒙脱土吸附域对有机污染物的吸附能力不容忽视时, 复合体对有机污染物的吸附现象则是两种吸附域共同作用的结果。为方便计算 K_{om} 值, 且假设通过线性叠加理论叠加两种吸附域的吸附结果代表两种吸附域间无相互作用:

$$Q_e \times (M_{M^*} + M_{HA}) = Q_{eM} \times M_{M^*} + Q_{eHA} \times M_{HA} \quad (2)$$

$$Q_e = K_{d(M^*+HA)} \times C_e \quad (3)$$

$$Q_{eM} = K_{dM^*} \times C_e \quad (4)$$

$$Q_{eHA} = K_{dHA} \times C_e \quad (5)$$

式中: Q_e 、 Q_{eM} 及 Q_{eHA} 分别为平衡时固相吸附态溶质浓度、不同离子蒙脱土吸附域吸附溶质浓度和腐植酸吸附域吸附溶质浓度; C_e 为平衡时液相溶质浓度; M_{M^*} 和 M_{HA} 分别为固相介质中不同离子蒙脱土和腐植酸的质量。

根据 (3-5) 式代入 (2) 式可以得到理论上不同离子有机-矿质复合体 $K_{d(M^*+HA)}$ 值:

$$K_{d(M^*+HA)} \times C_e \times (M_{M^*} + M_{HA}) = K_{dM^*} \times C_e \times M_{M^*} + K_{dHA} \times C_e \times M_{HA} \quad (6)$$

最后化简为:

$$K_{d(M^*+HA)} = K_{dM^*} \times f_{M^*} + K_{dHA} \times f_{om} \quad (7)$$

式中: K_{dM^*} 和 K_{dHA} 分别为不同离子蒙脱土和纯腐植酸通过线性等温吸附线拟合得出的分配系数 (如表 2); f_{M^*} 和 f_{om} 分别为不同离子有机-矿质复合体中蒙脱土和有机质的百分含量。

由此可以得到 K_{om} 值:

$$Q_{eHA}^* = Q_e^* \times \frac{K_{dHA} \times f_{om}}{K_{d(M^*+HA)}} \quad (8)$$

$$K_{om} = \frac{Q_{eHA}^*}{C_e \times f_{om}} \quad (9)$$

式中: Q_e^* 为平衡时固相吸附态溶质实际浓度; Q_{eHA}^* 为平衡时腐植酸吸附域上实际吸附浓度; K_{om} 为有机化合物在有机质和水之间的分配系数。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜及红外光谱分析

蒙脱土和不同离子有机-矿质复合体的电镜扫描分析如图 1 所示。从图中分析可知: 蒙脱土表面较粗糙, 有很多微小裂隙存在, 大小孔隙结构较多, 具有较大的比表面积; 加入不同离子形成有机-矿质复合体后, Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 离子有机-矿质复合体表面均较蒙脱土表面光滑, 孔隙结构变大且结构孔隙量减小, 复合体整体结构相对紧密; 而 Al^{3+} 离子有机-矿质复合体表面有微小裂隙存在, 形成较多微小片状结构, 有利于吸附的进行^[21]。Kaiser 和 Guggenberger 研究认为, 有机质与粘土矿物结合过程中, 有机质会优先吸附在微孔结构孔口, 影响有机-矿质复合体的结构及其表面的粗糙程度^[23]。据此推测, 有机质与粘土矿物结合方式的不同在一定程度上会影响复合体的表面结构。

纯蒙脱土和不同离子有机-矿质复合体的红外光谱分析如图 2 所示。结果表明, 加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子后, 不同离子有机-矿质复合体与单纯蒙脱土及不加离子有机-矿质复合体的红外光谱图存在较大差异。红外光谱图中, 769 cm^{-1} 峰是醇或酚 O-H 的面外弯曲振动峰, 841 cm^{-1} 波峰为芳环 C-H 面外弯曲振动峰, $914 \sim 916 \text{ cm}^{-1}$ 为羧酸或羧酸二聚体成键的 O-H 键的面外弯曲振动峰, 1030 cm^{-1} 波峰为蒙脱土硅氧化物中 Si-O 伸缩振动; $1630 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 波段是芳环

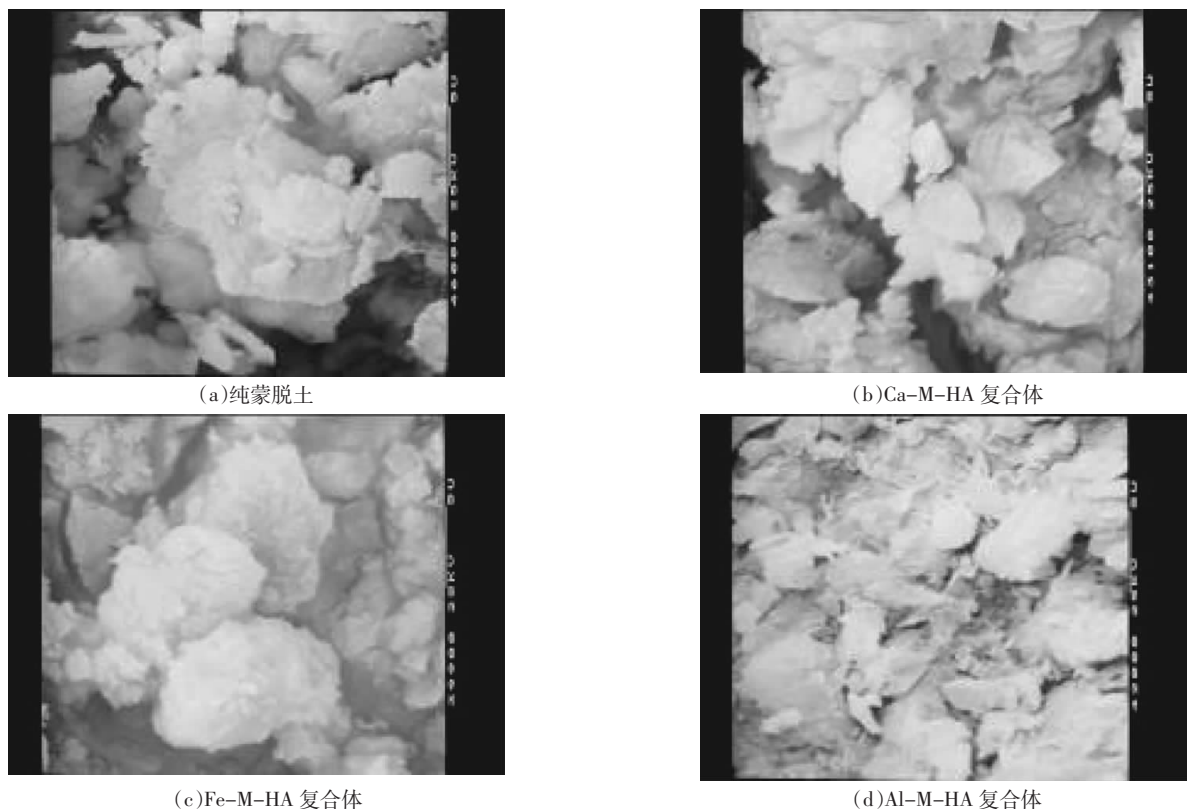


图1 蒙脱土及不同离子有机-矿质复合体扫描电镜图(放大4000倍)

Figure 1 Scanning electron microscope micrographs of the samples ($\times 4000$)

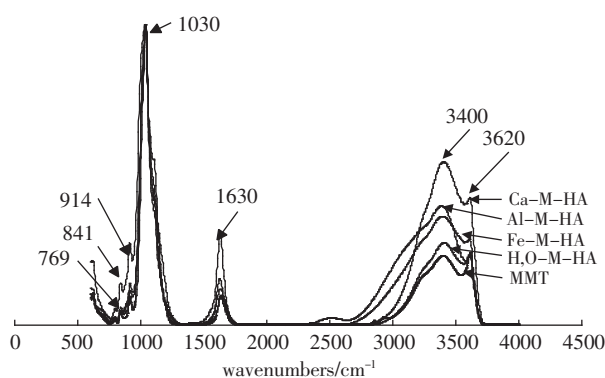


图2 蒙脱土和各种离子有机-矿质复合体的红外光谱图

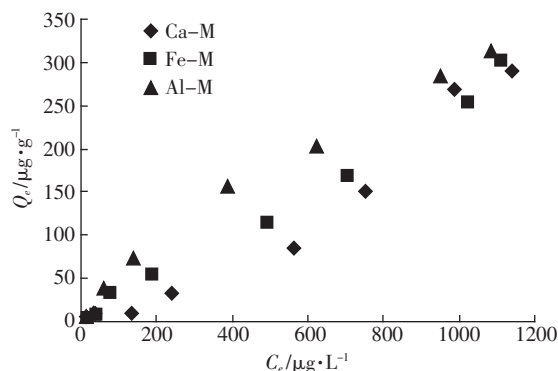
Figure 2 Infrared spectra of different simulated samples

上的骨架伸缩振动, Ca^{2+} 离子有机-矿质复合体在该处峰值明显高于其他模拟土样; $3200\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ 波段为水分子间自由羟基 O-H 伸缩振动, 加入腐植酸后峰值均有所增高, 但 Ca^{2+} 离子有机-矿质复合体自由羟基 O-H 振动强度最大, 而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子有机-矿质复合体各处峰值均较接近。Wang 和 Xing 在研究中发现腐植酸吸附到粘土矿物上后结构性质及其对有机污染物的吸附行为特征均发生变化^[24], Murphy 等研究认为矿物表面羟基的密度及其空间分布情况影响

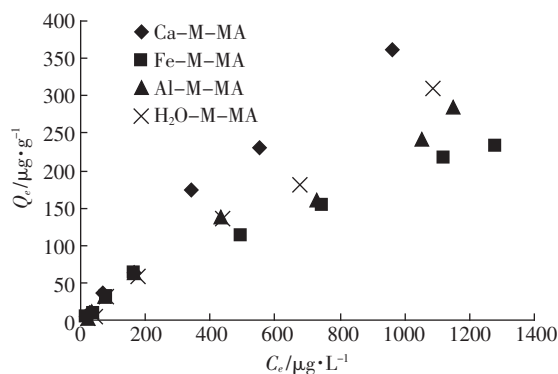
介质对疏水性有机物的吸附^[25]。分析结果表明, 腐植酸与蒙脱土结合后腐植酸结构发生变化, 且 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子的加入在一定程度上影响了有机-矿质复合体中腐植酸的结构组成, 其中 Ca^{2+} 的影响最大, Ca-M-HA 复合体中芳香族组分最高, 而 Fe(Al)-M-HA 复合体中腐植酸结构性质较接近。

2.2 模拟土样不同离子蒙脱土及有机-矿质复合体的吸附结果

模拟土样不同离子蒙脱土对 TCE 的等温吸附线如图 3(a) 所示。从 Herry 线性方程拟合数据分析可知, 加入离子后 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 离子蒙脱土比表面积 (表 1) 明显减小, 而 Al^{3+} 离子蒙脱土比表面积成倍增大, 但 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子蒙脱土 K_d 值 (表 2) 均明显增大, 吸附能力较接近, 说明加入无机离子后蒙脱土在吸附有机污染物的过程中, 比表面积并非是影响蒙脱土吸附能力的主要因素。蒙脱土加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子前后 K_d 值的变化说明加入无机离子可能改变蒙脱土的结构性能, 提高了蒙脱土对有机污染物的吸附能力。Cooper 等采用聚合的 Fe 和 Al 对蒙脱土进行了改性, 在对水中微量 Cu、Ni 和 Zn 等选择吸附性及吸附能力的研究中发现, 改性土的效果明显优于原蒙脱



(a)不同离子蒙脱土等温吸附线



(b)不同离子复合体等温吸附线

图3 模拟土样等温吸附线

Figure 3 Sorption isotherms of TCE on simulated samples

土^[26]。Huang 等在研究蒙脱土的吸附特征中认为,无机金属水合阳离子能与蒙脱土层间可交换的阳离子进行交换,平衡自身负电荷,由此改变蒙脱土在水中的分散状态及性能,提高其吸附能力和离子交换能力等^[27]。分析原因可能是蒙脱土加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子后,使得分散的蒙脱土单晶片形成柱状缔合结构,其中 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的加入使得柱状缔合间距减小而 Al^{3+} 离子则反之;同时由于 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 等金属离子被加入的阳离子代替引起负电荷层电荷改变,从而整体提高了蒙脱土的吸附能力。

模拟土样不同离子有机-矿质复合体对 TCE 的等温吸附线如图 3(b)所示。Herry 线性拟合结果(表 2)发现,不加离子有机-矿质复合体 K_d 值为 $281.3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子后有机-矿质复合体的 K_d 值发生明显变化,对有机污染物的吸附能力表现出不同的吸附能力,吸附分配系数 K_d 值大小顺序为 $\text{Ca-M-HA} > \text{H}_2\text{O-M-HA} > \text{Al-M-HA} > \text{Fe-M-HA}$ 。侯慧珍等研究认为 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 三种金属离子的化学特性不同,形成复合体的稳定性及其转化条件也必然有差异^[28];Bachmann 等认为粘土矿物的种类和有

表 2 模拟土样对 TCE 的等温吸附方程

Table 2 TCE sorption isotherm equations of simulated samples

吸附剂	Herry 线性等温吸附方程	R^2	$K_d/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
MMT	$y=0.120 \ 4x+4.099 \ 3$	0.994 \ 9	120.4
HA	$y=0.587 \ 1x+14.108$	0.989 \ 8	587.1
Ca+MMT	$y=0.260 \ 7x-19.172$	0.953 \ 8	260.7
Fe+MMT	$y=0.254 \ 6x+0.128 \ 7$	0.990 \ 8	254.6
Al+MMT	$y=0.281 \ 9x+19.879$	0.982 \ 2	281.9
Ca+HA+MMT	$y=0.384 \ 1x+8.460 \ 7$	0.983 \ 0	384.1
Fe+HA+MMT	$y=0.177 \ 6x+15.124$	0.983 \ 0	177.6
Al+HA+MMT	$y=0.227 \ 9x+12.515$	0.977 \ 4	227.9
$\text{H}_2\text{O}+\text{HA}+\text{MMT}$	$y=0.281 \ 3x+1.812 \ 1$	0.993 \ 6	281.3

机质类型都会影响到有机-矿质复合体形成后的结构性质及其复合体表面的吸附性能^[29];Stevenson 等认为有机质与粘土矿物之间的相互作用很可能主要发生在有机质与粘土矿物表面多价金属离子(Ca^{2+} 或 Fe^{3+})之间交换作用^[30]。这些现象说明,有机质含量一定时, Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 金属离子的存在与否会影响到有机质在矿物表面的分布及有机-矿质复合体的形成; Ca^{2+} 离子的加入对有机-矿质复合体的吸附能力起到增强的作用,而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子的加入则减弱了复合体对 TCE 的整体吸附性能。

2.3 不同离子有机-矿质复合体实验值与叠加计算值对比

根据假设条件提出的不同吸附域间线性叠加模型公式(3)计算出的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子有机-矿质复合体的平衡时固相吸附态溶质浓度值,代表固相介质不同吸附域间无相互作用对有机污染物的吸附结果。模拟土样 Herry 线性等温吸附实际拟合曲线与计算曲线如图 4 所示,两者对比偏差代表固相介质中不同吸附域间有相互作用与无相互作用对有机污染物吸附产生的差异。从图 4(a)可以看出,纯蒙脱土加入腐植酸形成复合体后直接拟合曲线与计算曲线偏差很大,说明有机-矿质复合体中不同吸附域间存在明显的相互作用,增强了复合体的宏观吸附能力。从图 4(b、c 和 d)可以看出,加入金属离子后, Ca-M-HA 复合体等温吸附拟合曲线在计算曲线之上,而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 复合体实验拟合曲线在计算曲线之下,说明 Ca^{2+} 离子的加入增强了有机-矿质复合体的吸附能力,而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 复合体吸附能力减弱,且 Fe-M-HA 复合体吸附能力最差。Wuddivira 和 Camps-Roach 在研究中认为 Ca^{2+} 在有机质分子与粘土矿物表面相互作用过程中起到重要作用^[31]。Oades 在研究土壤中有机的

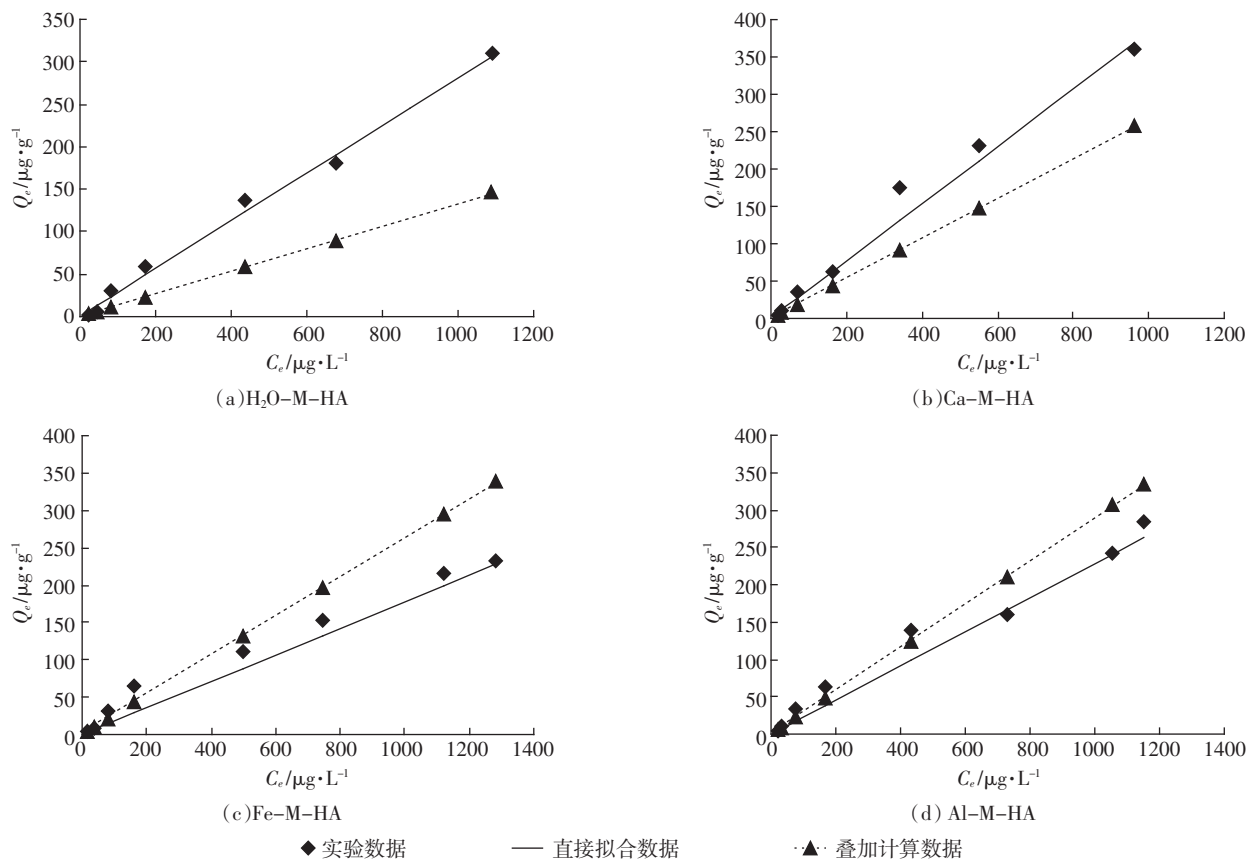


图4 模拟土样直接拟合曲线与叠加计算曲线

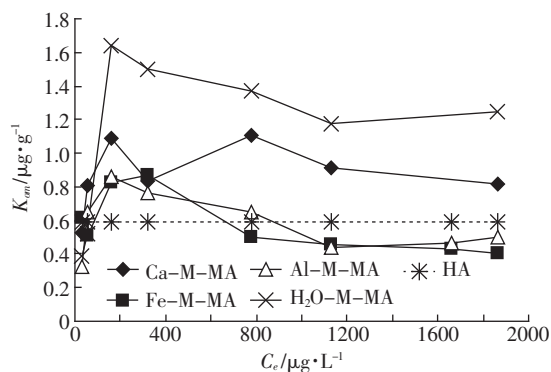
Figure 4 Directly fitting curve and superposition calculation curve of simulated samples

残留中认为有机质与矿物质之间的相互作用主要通过土壤中Ca、Fe和Al离子“架桥”作用结合在一起,这种相互作用会影响到土壤介质的结构、稳定性及其有机碳的组成^[32]。徐建民等在土壤有机矿质复合体研究中发现铁铝键复合体中腐殖质的热稳定性高于钙键复合体中的腐殖质,且铁铝键复合体中腐殖物质较钙键复合体中腐殖物质有更强的络合亲和力^[15]。分析其原因,可能是性质不同的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 三种金属离子影响了蒙脱土与腐植酸的结合方式; Ca^{2+} 离子有机-矿质体中可交换性 Ca^{2+} 离子增加,在对TCE吸附的过程中能提供较多的配位点,从而提高了有机-矿质复合体的吸附能力; Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子则可与蒙脱土或腐植酸表面的某些配位点形成络合物,以这种方式形成的复合体中金属离子难以被置换而导致配位点减少,复合体整体吸附能力减弱。

2.4 TCE 初始浓度和不同金属离子对有机-矿质复合体中 K_{om} 值的影响

土壤/沉积物对有机污染物的吸附宏观表现,是固相介质不同类型吸附域(Sorption domain)间吸附叠加的结果^[1-4]。模拟土样不同离子有机-矿质复合体对

TCE的吸附可以认为是由不同离子蒙脱土和腐植酸两种吸附域共同作用的结果,因此在计算 K_{om} 值时应采用固相介质中有机质实际吸附量来计算,而根据理论叠加模型(9)进行分析计算结果代表有机质与粘土矿物无相互作用后的 K_{om} 值。从图(5)可以看出,加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 三种金属离子后复合体中有机质的 K_{om} 值明显低于 $\text{H}_2\text{O-M-HA}$ 复合体,而三种不同离子有机-矿质复合体中 Ca-M-HA 复合体中 K_{om} 值最大且稳定性较差, Fe(Al)-M-HA 复合体 K_{om} 值大小相当

图5 不同离子有机-矿质复合体 K_{om} 值与TCE初始浓度关系Figure 5 Relationship between K_{om} and C_0 to simulated samples

但稳定性较好。以液相初始浓度 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为分界线,在低浓度段 K_{om} 值随着 TCE 浓度的增大呈递增趋势;在高浓度段当 TCE 初始浓度超过一定值时, K_{om} 值则随着 TCE 初始浓度的增大而减小,最终趋于稳定值。说明除不同金属离子外,TCE 溶液初始浓度的高低在一定程度上也会影响不同离子有机-矿质复合体中有机质的稳定性及其对有机污染物的吸附能力。

推测其原因, Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 三种金属离子的加入可能影响了蒙脱土与腐植酸之间的相互作用,这种相互作用在一定程度上改变了复合体中有机质的结构、性质及其稳定性,从而表现出不同的吸附现象。侯慧珍等在土壤中有有机矿质复合体胶体的金属离子平衡中认为, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子可与有机物表面活粘土矿物表面的某些配位点形成络合物,以这种方式形成的复合体稳定性较好,而 Ca^{2+} 离子复合体的稳定性最弱。徐建民等在研究钙铁铝键复合体中腐殖质的性状特征中发现,钙键复合体中腐殖质和铁铝键复合体中腐殖质在有机成分和结构上是不同的,尤其脂肪族和芳香族碳之间的差异较显著^[15]。Yang 等研究认为土壤有机质主要通过(Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等)离子桥键作用与无机组分结合在一起,这种相互作用影响有机质的组成、结构性质及其稳定性^[33]。Chiou 和Kile^[34]在研究不同液相溶质浓度与溶解度之间的比值(C_e/S_w)对极性与非极性有机污染物的吸附影响中发现, C_e/S_w 值较低时非线性吸附较明显, C_e/S_w 值较高时则表现出线性吸附,表明了竞争吸附的存在。因此,不同离子有机-矿质复合体在吸附 TCE 时表现出不同的 K_{om} 值,且随着 TCE 初始浓度的变化而存在差异。当 TCE 浓度较低时,不同离子蒙脱土和腐植酸两种吸附域间存在竞争吸附,腐植酸吸附域表现出对 TCE 较高的吸附贡献和能力,随着 TCE 浓度的增加 K_{om} 值增大;当 TCE 浓度较高时, Al-M-HA 和 Fe-M-HA 复合体两种吸附域对 TCE 的吸附竞争随着浓度的增加而减弱,复合体 K_{om} 值逐渐减小且趋于稳定,而此时 TCE 初始浓度对 Ca-M-HA 复合体吸附行为影响仍然不能忽略。

3 结论

(1)不同离子有机-矿质复合体对 TCE 的吸附可以认为是不同离子蒙脱土和腐植酸两种吸附域共同作用的结果。模拟土样 Ca^{2+} 离子复合体直接拟合曲线在叠加计算曲线之上,而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子复合体直接拟合曲线均在叠加计算曲线之下,且复合体 K_d 值大

小顺序为 $\text{Ca-M-HA} > \text{H}_2\text{O-M-HA} > \text{Al-M-HA} > \text{Fe-M-HA}$ 。说明 Ca^{2+} 离子的加入增强了有机-矿质复合体对 TCE 的吸附能力, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子有机-矿质复合体吸附性能则减弱。

(2) Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 金属离子与有机-矿质复合体间不同的结合方式可能会影响复合体中有机质的组成、结构性质及其稳定性,四种复合体的 K_{om} 值大小顺序为 $\text{H}_2\text{O-M-HA} > \text{Ca-M-HA} > \text{Fe-M-HA} \approx \text{Al-M-HA}$ 。说明三种金属离子的加入均降低了复合体中有机质对 TCE 的亲合力,但 Ca-M-HA 复合体中有机质对 TCE 的亲合力强于 Fe(Al)-M-HA 复合体。

(3)在不同离子有机-矿质复合体对 TCE 的吸附过程中,TCE 初始浓度的高低对复合体中有机质吸附性能的影响存在差异。在 TCE 低浓度段,复合体 K_{om} 值随着 TCE 浓度的增高而增大,且 Ca-M-HA 复合体较 Al-M-HA 和 Fe-M-HA 复合体增加幅度更大;在 TCE 高浓度段, Al-M-HA 和 Fe-M-HA 复合体两种吸附域对 TCE 的吸附竞争随着浓度的增加而减弱,复合体 K_{om} 值逐渐减小且趋于稳定。

参考文献:

- [1] Weber W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments[J]. *Environment Science and Technology*, 1992, 26 (10):1955-1962.
- [2] Johnson M D, Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments[J]. *Environment Science and Technology*, 2001, 35(8):1680-1687.
- [3] Young T M, Weber W J. Effects of diagenetic processes on sorption energetics[J]. *Environment Science and Technology*, 1995, 29(1):92-97.
- [4] Karickhoff S M, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. *Water Research*, 1979, 13(3):241-248.
- [5] Kleber K, Sollins P, Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils:Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(1):9-24.
- [6] Adélia J A, Aquino Daniel T, et al. The functionality of cation bridges for binding polar groups in soil aggregates[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2010, 111(7-8):1531-1542.
- [7] Sabine K, Adelia J A Aquino, Ursula H, et al. Sorption of selected aromatic substances—application of kinetic concepts and quantum mechanical modeling[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 215(1-4):449-464.
- [8] Aquino A J A, Tunega D, Habephauer G, et al. Interaction of the 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide with soil organic matter moieties: A theoretical study[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(4):889-899.
- [9] Yamuna K M, Jiří Kučerk, Doerte D, et al. Cation-mediated cross-

- linking in natural organic matter: A review[J]. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2012, 11(1):41–54.
- [10] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体(第三册)-土壤胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990:487–513.
- XIONG Yi, CHEN Jia-fang. Soil colloids-Properties of soil colloids [M]. Beijing: Science Press, 1990:487–513.
- [11] Wang K, Xing B. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1):342–349.
- [12] Gunasekara A S, Simpson M J, Xing B. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids[J]. *Environment Science and Technology*, 2003, 37(5):852–858.
- [13] Chorover J, Amistadi M K. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(1):95–109.
- [14] 倪进治, 骆永明, 魏然, 等. 不同离子桥键在有机矿质复合体对菲在吸附-解吸研究[J]. 环境科学, 2008, 29(12):3531–3535.
- NI Jin-zhi, LUO Yong-ming, WEI Ran, et al. Sorption and desorption of phenanthrene by organo-mineral complexes with different bridge cations[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(12):3531–3535.
- [15] 徐建民, 赛夫, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究 IV. 钙键复合体和铁铝键复合体中腐植酸的性状特征[J]. 土壤学报, 1999, 36(2):168–177.
- XU Jian-min, SAI Fu, YUAN Ke-neng. Studies on organo-mineral complexes in soil IV: Characteristics in calcium-bound and iron/aluminum-bound organo-mineral complexes in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2):168–177.
- [16] Ellerbrock R, Kaiser M. Stability and composition of different soluble soil organic matter fractions—evidence from $\delta^{13}\text{C}$ and FTIR signatures[J]. *Geoderma*, 2005, 128(1–2):28–37.
- [17] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:22.
- CHENG Neng-lin. Handbook of solvents[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:22.
- [18] Leone P, Negre M, Gennari M, et al. Adsorption of imidazolinone herbicides on smectite-humic acid and smectite-ferrihydrite associations [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(2):291–298.
- [19] Lahlou M, Harms H, Springael D, et al. Influence of soil components on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria through saturated porous media[J]. *Environment Science and Technology*, 2000, 34(17):3649–3656.
- [20] Feng X, Simpson A J, Simpson M J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(11):1553–1566.
- [21] 李涛, 吴平霄, 陈秋强. 蒙脱土/DOM 复合体对菲在吸附[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2):383–389.
- LI Tao, WU Ping-xiao, CHEN Qiu-qiang. Sorption of phenanthrene on a montmorillonite/DOM (dissolved organic matter) complex[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(2):383–389.
- [22] 刘非, 刘明亮, 何江涛. 包气带对三氯乙烯在吸附行为研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(6):549–552.
- LIU Fei, LIU Ming-liang, HE Jiang-tao. The adsorption of trichlorinated hydrocarbon in the unsaturated zone[J]. *Acta Petrologica ET Mineralogica*, 2007, 26(6):549–552.
- [23] Kaiser K, Guggenberger G. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: Sorption into small pores vs. surface complexation[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(1):45–59.
- [24] Wang K, Xing B. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1):342–349.
- [25] Murphy E M. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds[J]. *Environment Science and Technology*, 1990, 24(10):1507–1516.
- [26] Cooper C, Jiang J Q, Ouki S. Preliminary evaluation of polymeric Fe^{3+} and Al^{3+} modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77(5):546–551.
- [27] Huang F C, Lee J F, Lee C K, et al. Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J]. *Colloids and Surfaces*, 2004, 239(1–3):41–47.
- [28] 侯慧珍, 徐建民, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究 X. 有机矿质复合体转化的初步研究. 土壤学报, 1999, 36(4):470–476.
- HOU Hui-zhen, XU Jian-min, YUAN Ke-neng. Studies on organo-mineral complexes in soil X: Preliminary studies on the transformation between different organo-mineral complexes[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(4):470–476.
- [29] Bachmann J, Guggenberger G, Baumgartl T, et al. Physical carbon-sequestration mechanisms under special consideration of soil wettability [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(1):14–26.
- [30] Stevenson F J. Humus chemistry, genesis, composition, reaction [M]. New York: John Wiley and Sons, 1994.
- [31] Wuddivira M N, Camps-Roach G. Effects of organic matter and calcium on soil structural stability[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(3):722–727.
- [32] Oades J M. The retention of organic matter in soils[J]. *Biogeochemistry*, 1988, 5(1):35–70.
- [33] Yang Y, Ratté D, Smets B F, et al. Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8):1013–1021.
- [34] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soil of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations[J]. *Environment Science and Technology*, 1998, 32(3):338–343.