

黄泥土中胡敏酸对芘的吸附及作用机理研究

秦淑平, 代静玉, 白 冰

(南京农业大学 资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘 要:采用高效液相色谱法测定了 3 种不同利用方式下黄泥土中胡敏酸对芘的吸附效应,并利用元素分析、FTIR 图谱分析对其吸附机理进行研究。吸附试验表明,桑园、水田、水杉土壤中胡敏酸对芘的吸附在低浓度范围近似线性,而浓度较高时,吸附曲线的非线性增强,三者呈相似的非线性吸附。不同利用方式下黄泥土中胡敏酸对芘的吸附等温线用 Freundlich 等温方程拟合效果很好,均达到显著相关。元素分析与 FTIR 图谱分析结果表明,10 年时间的不同利用方式对土壤中胡敏酸元素组成影响较小;桑园、水田、水杉土壤中胡敏酸对芘的吸附分配系数有一定差别,推测脂肪族类物质对吸附起着重要的影响。由胡敏酸吸附前后的 FTIR 图谱变化主要集中在 $3\,400$ 、 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 附近,进一步推出两者结合机制是胡敏酸中脂肪族类物质作用的结果。

关键词:胡敏酸; 芘; 非线性吸附; 元素分析; FTIR 图谱

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 - 2043(2004)06 - 1097 - 05

Adsorption of Pyrene by Humic Acids Extracted from Huangnitu and the Interaction Mechanism

QIN Shu-ping, DAI Jing-yu, BAI Bing

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The adsorption of pyrene by HAs extracted from three different use types (mulberry field, paddy field, metasequoia field) of Huangnitu soil under was determined by using high performance liquid chromatography (HPLC, Waters 2690, Waters, Milford, MA) method. The adsorption phenomenon and mechanism were also analyzed by Elemental analysis and FTIR spectra. The results indicated that the sorption isotherms of pyrene in different HAs all showed nonlinear sorption from the whole curves, with almost linear in lower density but nonlinear in higher density. Pyrene adsorption to three HAs could be well fitted by Freundlich isotherms with significant correlation. Elemental analysis and FTIR spectra showed that different use types of soil for ten years had small influences on element composition of HAs, but the adsorption partition coefficients were different under three types of soil use, which suggested that the different sorption power was concerned with their composing structures, aliphatics might play an important role in binding and determined the sorptive power of pyrene in HAs.

Keywords: humic acid; pyrene; nonlinear sorption; elemental analysis; FTIR spectra

有机质是土壤固相中最活跃的部分,已有研究表明,在土壤—有机污染物相互作用过程中,对有机污染物迁移起决定作用的是土壤中的有机质^[1,2]。胡敏酸是土壤有机质中含量较高、较稳定的组分,而且,是土壤交替吸附过程中最活跃的多相和多分散性物质,它是土壤有机质中的主要吸附中心^[3,4]。

多环芳烃是土壤中广泛存在的一类典型的持久性多环芳烃类有机污染物,具有致癌、致畸、致突变等特性,对生物体产生遗传毒性,对人体具有潜在危害性。芘是常见的三环类芳烃物质,对芘的研究也越来越受到人们的重视。本文研究在 3 种不同利用方式(桑园、水田、水杉)下黄泥土中胡敏酸对多环芳烃——芘的吸附效应,采用红外光谱、元素组成分析探讨胡敏酸的结构特征对有机污染物吸附行为的影响,通过深入了解影响胡敏酸对芘作用的关键因子及其作用机理,为阐明有机质对土壤有机污染物的迁移转化行为提供进一步的理论依据。

收稿日期: 2004 - 03 - 26

基金项目: 国家自然科学基金(20177009)

作者简介: 秦淑平(1978—),女,山西原平人,硕士研究生,主要研究方向为土壤有机质化学。E-mail: qsp0313@sohu.com

联系人: 代静玉

1 试验部分

1.1 试验材料

土壤样品采自江苏省吴江市黄泥土(据中国土壤分类系统命名属于水稻土土种潜育水稻土亚类黄泥土田土属,为叙述方便,本文统称黄泥土),土地利用方式分别为桑树林、水杉林、及水稻-油菜轮作,其中桑树林与水杉林 10 年前由水稻-油菜轮作方式改换而来。在田间按蛇形采样法随机采取 0~15 cm 表层土,用塑料袋密封置于 4℃ 避光保存。土壤 pH 用玻璃电极测定(水土比 5:1);土壤总有机碳含量(SOC)采用重铬酸钾-硫酸外加热法测定,土壤水溶性有机碳(DOC)含量用 TOC 仪测定;土壤总氮(TN)采用凯氏定氮法测定;颗粒组成采用沉降法测定。供试土样的基本理化性质见表 1。

HA 样品采用国际腐植酸协会(International humic substance, IHSS)1981 年的制备方法。

HA-芘的复合体制备:吸附试验后将溶液酸化、沉淀 HA 成分,弃去上清液,冷冻干燥样品备用。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic properties of the studied soils

土样	pH	TOC /g·kg ⁻¹	TN /mg·g ⁻¹	颗粒组成/%		
				20~200 μm	2~20 μm	<20 μm
桑园土	5.5	24.40	1.29	19.3	42.1	30.5
水田土	5.9	21.80	0.88	27.7	38.9	24.3
水杉土	5.6	23.60	1.18	24.6	31.5	38.1

1.2 仪器及设备

Waters1525 系列高效液相色谱仪,配备 SUPEL-COSil, LC-PAH 专用分析柱(15 cm×5 cm, 5 μm)及 Waters474SFD 检测器测定上清液中芘的浓度,用芘的标准溶液做外标法定量。测定条件为:流动相为乙腈:水=80:20,流速 1.0 mL·min⁻¹,检测波长 474SFD Exλ=245 nm, Emλ=390 nm; Foss Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析仪; Nexus870 型傅里叶红外光谱仪;上海雷磁 ZD-2 自动电位滴定仪;岛津 TOC-5000A 测定仪。

1.3 HA 对芘的吸附实验

本试验引用 Benny chefetz 等测定有机质对芘吸附的方法^[2]。准确称取胡敏酸样品 20 mg,置于 500 mL 圆底烧瓶,加入 500 mL 用稀硝酸调至 pH4.5 的超纯水溶液,同时加入 2 mL 抑菌剂 200 mg·L⁻¹叠氮化钠以抑制微生物作用。用封口膜密封后避光在 150 r·min⁻¹摇床上连续恒温(25℃±2℃)振荡 48 h,然

后加入 5 μL 预先配制的芘-甲醇液(2 mg·mL⁻¹),继续振荡 48 h 后静置 5 h,吸上层清液 1 mL 待测。三角瓶中继续加入 5 μL 芘-甲醇溶液,按以上方法再次进行吸附试验,直到 HA 对芘的吸附接近饱和。每个样品均作平行试验。

1.4 分析和质量保证

元素测定:在 750℃ 温度下灰化 4 h,称重确定灰分含量。氧的含量由总重量减去灰分、碳、氢、氮的重量,计算各元素的相对含量。

FTIR 光谱:用 KBr 压片法测红外光谱。

进行吸附实验时,预先在溶液中加入叠氮化钠作为抑菌剂,可以避免微生物对芘的降解作用。吸附试验过程均在密封避光条件下进行,以防止芘的挥发和光解。预备实验结果表明,当没有加入有机物时,24 h 内液相芘的挥发损失是 1.96%,因此可以认为吸附实验中液相芘的降低主要是由于吸附作用造成,其他途径的损失可以忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

不同来源的胡敏酸对芘的吸附等温线见图 1。由图 1 可以看出 3 种不同利用方式下土壤中胡敏酸对芘的吸附曲线趋势基本相同,即在低浓度范围为线性吸附,随液相平衡浓度升高,吸附曲线的非线性增强,三者呈现极其相似的非线性吸附。这表明,在低浓度时不同胡敏酸对芘的吸附机理是一致的,而当液相平衡浓度较高时,3 种 HA 对芘的吸附特性表现出一定差异。

曹罡等研究疏水性除草剂 2,4-D 在 HA 上的吸附同本试验结果相似,也是整体呈现非线性,但在低浓度时近似线性吸附,是分配机制起主要作用^[5]。Benny Chefetz 研究芘在不同来源 HA 上的吸附均出现非线性^[2], Fabrizio De Paolis 等研究有机污染物在腐殖质上的吸附实验也得出相似的结论^[7]。近期提出的“双相”吸附模型很好的解释了这种非线性吸附现

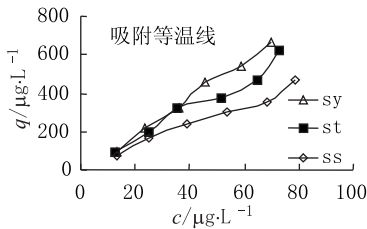


图 1 芘吸附等温线

Figure 1 The adsorption isotherm of pyrene in HA

象。“双相”吸附模型认为天然吸附剂中同时存在着“两相”有机质,分配相有机质和特殊位相有机质,分配相近似于无定形的土壤有机质,而特殊位相则近似于凝聚态土壤有机质^[8]。Weber 等人又将“双相”吸附归结为“橡胶态”和“玻璃态”2 种形态有机质的吸附^[9],可膨胀的橡胶态(rubbery)相当于无定形的土壤有机质,而凝聚的玻璃态(condensed)相当于凝聚态的土壤有机质,他们通过对腐植酸进一步的吸附试验发现,有机污染物在橡胶态上的吸附由分配机制控制,故呈线性,而在玻璃态部分的吸附则表现为 Langmuir 等温吸附。

分别用 Freundlich 等温吸附式和 Langmuir 等温吸附式对数据进行拟合。从表 2 的拟合参数数据可以看出,3 种利用方式下黄泥土中 HA 对芘的吸附用 Langmuir 方程拟合的相关系数虽然很高,但 q^0 是负值,所以它不适于拟合 HA 对芘的吸附等温线。而采

用 Freundlich 方程拟合效果很好,且呈现出极为相似的相关性曲线,可较好表征 3 种不同的 HA 对芘吸附的定量关系,据此推测供试 HA 对芘是多分子层吸附,见图 2。曹昱等研究 2,4-D 在 HA(<40 目,15 ℃)上的吸附也符合 Freundlich 等温方程,与本试验结果相同。然而,为阐明 HA 对芘的吸附特征、吸附位点等仍需对 HA 的结构特征进一步研究。

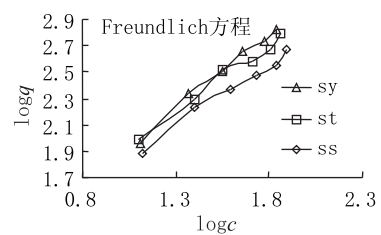


图 2 Freundlich 等温吸附拟合
Figure 2 Freundlich isotherm curves of pyrene in HA

表 2 HA 对芘等温吸附拟合参数结果
Table 2 The regression parameters of sorption isotherms of pryene in HA

Fractions		Freundlich 方程		Langmuir 方程		Linear
HA	$\log K_f$	$1 / n$	r^2	$1 / q^0$	r^2	r^2
桑园土	0. 712 7	1. 153 2	0. 989 4	- 0. 001 00	0. 984 5	0. 991 6
水田土	0. 920 4	0. 987 5	0. 979 6	- 0. 000 03	0. 992 7	0. 958 8
水杉土	0. 846 5	0. 949 1	0. 980 9	- 0. 000 08	0. 985 1	0. 973 0

注:Linear: $q = bc + a$; Freundlich: $\log q = \log K_f + 1/n \log c$; Langmuir: $1/q = 1/q^0 + A/c$; 其中 q 是 HA 对芘的平衡吸附的量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), c 是吸附平衡时液相中残留芘的浓度($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), q^0 是饱和吸附量, $a, b, \log K_f, A$ 均为常数。

2.2 吸附分配系数及元素分析

利用 HA 对芘在低浓度范围的线性吸附等温线进行计算得到的分配系数和有机碳归一化分配系数见表 3。从不同来源的 3 种 HA 对芘的吸附分配系数可以看出:桑园、水田、水杉胡敏酸 K_d 值有明显差别,水田土壤胡敏酸 K_d 值较大为 7 886.4 mL · g⁻¹,而水杉土壤胡敏酸 K_d 值最小仅为 5 652.3 mL · g⁻¹,而且有机碳归一化分配系数取对数后 log K_{oc} 值仍存在一定差别,桑园、水田的值相近,但是与水杉的值相差较大,进一步说明三者对芘的吸附分配强度存在差别。所以,不同利用方式对 HA 的吸附能力造成差异,说明胡敏酸的结构组成对吸附有一定的影响。

元素组成分析是判别有机质结构和特性最简单、最重要的方法之一。通过分析元素的相对含量,可以简单判断有机质的可能组成与结构。从表 3 的元素组成分析看,三者元素组成差异并不大,但水田土壤中胡敏酸碳、氢、氮的含量均低于桑园和水杉土壤中胡敏酸的含量,氧的含量高于桑园和水杉土中胡敏酸的

含量。而且,水田土壤中胡敏酸[H]/[C]、[O]/[C]较桑园土和水杉土中胡敏酸相应原子比值高,表明其组成中碳氢饱和度高,脂肪族类物质含量多,可能含有更多的碳水化合物、羧基或羟基类物质^[10]。

2.3 FTIR 图谱分析

3 种不同利用方式下黄泥土中胡敏酸对芘吸附前后的红外图谱见图 3。根据 kaisert 和 Zech^[11]顾志忙^[12]等的图谱解析分析具体各波数处的归属。由图 3 可以看出在 3 种不同的利用方式下黄泥土中胡敏酸的 FTIR 图谱基本相同,强烈吸收峰均在 3 300、2 900、1 710、1 640、1 600、1 200 cm⁻¹,而且各吸收峰的强度比值相近,因而其主要官能团为脂肪族 -CH₃ 和 -CH₂、-COOH、羧基上 -C=O 以及芳香基上 -C=C 等。表明在 3 种不同的利用方式下胡敏酸的主要官能团组成差异并不大,与前面的元素分析相吻合。在 1 600 cm⁻¹ 处出现了很强的吸收峰,表明含有较多的芳香族不饱和物质。在 2 930 cm⁻¹ 处有一个肩峰,表明含有一定的脂肪族物质。

表 3 供试土壤中 HA 的元素组成及其吸附分配系数

HA	元素组成 /wt%				原子比			Kd /mL · g ⁻¹	log K_{oc}
	C	H	O	N	[H]/[C]	[O]/[C]	[H]/[O]		
桑园土	55.6	5.9	32.8	5.7	1.28	0.44	0.18	7 068.7	4.18
水田土	53.5	5.53	5.4	5.3	1.31	0.50	0.16	7 886.4	4.19
水杉土	57.5	5.8	30.6	5.7	1.30	0.40	0.19	5 652.3	4.03

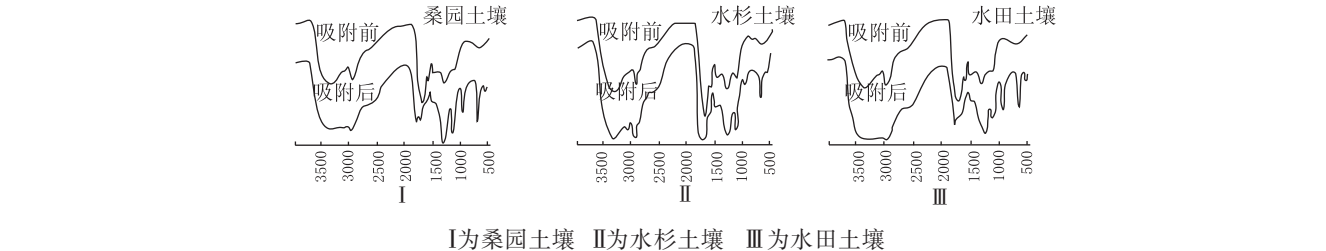


图 3 HA 对芘吸附前后的 FTIR 图谱

Figure 3 FTIR spectra of HA and HA – Pyrene from the different soils

Cook 等测定土壤腐殖物质结构特征得出结论：胡敏酸是由大部分的脂肪族和很少变化的芳香族构成^[13]；Schalten 等研究指出胡敏酸的分子结构核心是烷基芳香烃^[14]；蒋疆等研究表明，胡敏酸含有大量长链烷烃^[15]。到目前为止，对胡敏酸的结构特征说法不一。

进一步研究表明，土壤中胡敏酸吸附芘以后的红外图谱与吸附前相比：胡敏酸－芘的复合体在 3 400 cm⁻¹ 附近，2 930 cm⁻¹ 的吸收峰显著增强，主要是由于芘在水溶液中可能形成羟基芘，并通过脂肪族分配及疏水吸附等形式与胡敏酸结合；在 1 720 cm⁻¹ 的吸收峰增强则是由于吸附过程是在酸性条件下进行的，可能由于一些基因酸化的结果。因此，两者结合机制是胡敏酸中脂肪族类物质起着主要作用。综合分析结果表明，三种胡敏酸中均含有较多的芳香族类不饱和物质、烷基链烃物质以及脂肪族类物质，水田土壤胡敏酸对芘吸附能力较强，其脂肪族类物质含量明显高于其它两者，并由吸附前后的图谱对比分析可推测脂肪族类物质是决定胡敏酸对芘吸附作用过程中的关键因子。

Benny Chefetz 等研究芘在不同来源 HA 上的吸附得出，吸附分配系数与有机质结构中脂肪族碳的含量呈积极相关，并指出有机质的脂肪碳在络合有机污染物过程中与芳香碳同样重要^[2]；Chin 等同时研究了腐殖质的分子量组成与结构特征对芘的吸附试验结果表明，分子量与芳香性同时对有机质与芘的络合作用产生影响^[16]；本试验研究结果表明脂肪族类物质在胡敏酸对芘吸附作用过程中起着重要作用。所以，对

胡敏酸具体结构特征及其对有机污染物相互作用行为还有待于更深入的研究，只有真正了解胡敏酸的结构特征才能弄清其与有机污染物的结合机理。

3 结论

(1) 3 种不同利用方式下黄泥土中胡敏酸对芘的吸附等温线极其相似，在低浓度时近似线性吸附，高浓度时非线性增强，总体呈现非线性吸附，而且均可用 Freundlich 等温式拟合，有很好的相关性。

(2) 10 年的不同利用方式对胡敏酸元素组成影响较小，但组成结构特征存在一定差异，对芘吸附能力不同，推测脂肪族类物质是决定吸附的关键因子。

(3) 对比胡敏酸吸附芘前后的红外图谱，强吸收峰变化主要集中在 3 400、2 930 cm⁻¹ 附近，进一步推出两者吸附机制是胡敏酸中脂肪族类物质作用的结果，具体吸附机理仍需深入研究。

参考文献：

[1] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water[J]. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: 227 – 231.

[2] Benny Chefetz, Ashish P, Deshmukh, et al. Pyrene Sorption by natural organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2925 – 2930.

[3] Miray B, Orhan Y, Ilker Y. Sorption of 2, 4 – D on soils[J]. *Water Air-Soil Pollut*, 1999, 111 (1 – 4): 75 – 88.

[4] W D 冈吉, 等. 土壤和水中的农药[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 29.

[5] 曹 罡, 莫汉宏, 安凤春, 等. 除草剂 2, 4 – D 在胡敏酸上的吸附[J]. *环境科学学报*, 2002, 22 (1): 120 – 122.

[7] Fabrizio De Paolis, Jussi Kukkonen. Binding of organic pollutants to

- humic and fulvic acid: influence of pH and the structure of humic material[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(8): 1693 – 1704.
- [8] Huang W L, Young TM, Schlautman MA, 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]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(6): 1703 – 0710.
- [9] Huang W L, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration – dependent sorption rate [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(12): 3549 – 3555.
- [10] Christensen J B. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate – polluted groundwater[J]. *Wat Res*, 1998, 32(1): 125 – 135.
- [11] Zech W, Kaiser K. Natural organic matter sorption on different mineral surfaces studies by DRIFT spectroscopy[J]. *Science of Soils*, 1997, 2: 71 – 74.
- [12] 顾志忙, 王晓蓉, 王雪元, 等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振对土壤中腐殖酸的表征[J]. *分析化学*, 2000, 28(3): 314 – 317.
- [13] Cook R L, Langford C H. Structural characterization of a fluvic acid and humic acid using solid – state ramp – CP – MAS¹³C nuclear magnetic resonance [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 719 – 725.
- [14] Schulten H R, Schnitzer M. Temperature resolved in source pyrolysis – soft ionization mass spectrume try of soil humic acid [J]. *Org Geochem*, 1993, 20: 17 – 25.
- [15] 蒋 疆, 王 果, 陈芳育, 等. 草碳溶解态有机物质与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 络合稳定性的研究[J]. *土壤与环境*, 2002, 11(2): 116 – 120.
- [16] Yu – Ping Chin, George R A, Karlin M D, et al. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1630 – 1635.