

有机酸对砷在土壤中的吸附影响研究

彭章, 龚香宜, 熊武芳, 胡宏元, 任大军

引用本文:

彭章, 龚香宜, 熊武芳, 等. 有机酸对砷在土壤中的吸附影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1540–1547.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0217>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附Cu²⁺的影响

李欣雨, 夏建国, 李琳佳, 宋承远

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 272–278 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1119>

有机酸对As(V)在土壤中老化的影响

高雪, 曾希柏, 白玲玉, 尼玛扎西, 苏世鸣, 王亚男, 吴翠霞

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1526–1536 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0189>

猪粪源DOM对三峡消落带土壤吸附Cd的影响

方宇潇, 张维, 崔俊芳, 张建强, 唐翔宇, 周启刚

农业环境科学学报. 2020, 39(6): 1240–1248 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1305>

低分子量有机酸对赤铁矿吸附二氯喹啉酸的影响及机理

杨丽华, 龚道新, 袁雅洁, 周健, 肖浩

农业环境科学学报. 2015(7): 1301–1310 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.07.011>

全氟烷基酸类在土壤中的吸附解吸及淋溶行为研究

兰仲蕙, 周萌, 姚义鸣, 孙红文

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1884–1894 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1714>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

彭 章, 龚香宜, 熊武芳, 等. 有机酸对芘在土壤中的吸附影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1540–1547.

PENG Zhang, GONG Xiang-yi, XIONG Wu-fang, et al. Effects of organic acids on the adsorption of pyrene in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(7): 1540–1547.



开放科学 OSID

有机酸对芘在土壤中的吸附影响研究

彭 章^{1,3}, 龚香宜^{1,2*}, 熊武芳¹, 胡宏元¹, 任大军¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 武汉 430081; 2. 湖北理工学院矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435003; 3. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验, 武汉 430081)

摘 要: 有机酸影响有机污染物在土壤中的吸附。通过等温吸附试验, 研究了富里酸和柠檬酸对不同有机质含量和组分的土壤吸附芘的影响。试验结果表明, 加柠檬酸后, 原土土样、去除软碳的 H_2O_2 处理土样和不含有机质的灼烧土样的吸附 K_d 值分别下降了 16.42%、31.29%、30.47%; 加富里酸后, 原土土样、 H_2O_2 处理土样、灼烧土样的吸附 K_d 值分别下降了 79.09%、47.77%、46.00%; 不加酸时, H_2O_2 处理土样和灼烧土样的吸附 K_d 值相比原土土样分别下降了 73.35% 和 88.21%。柠檬酸和富里酸对土壤吸附芘的影响不同, 柠檬酸在低浓度时促进土壤对芘的吸附, 在高浓度时抑制土壤对芘的吸附; 富里酸在不同浓度都抑制土壤对芘的吸附, 且随着浓度升高, 抑制作用越强。另外, 有机质含量高或含软碳组分的土壤, 富里酸抑制作用强, 有机质含量低或只含硬碳或矿物质的土壤, 柠檬酸抑制作用强。

关键词: 有机酸; 土壤; 吸附; 芘

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)07-1540-08 doi:10.11654/jaes.2020-0217

Effects of organic acids on the adsorption of pyrene in soil

PENG Zhang^{1,3}, GONG Xiang-yi^{1,2*}, XIONG Wu-fang¹, HU Hong-yuan¹, REN Da-jun¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control & Remediation, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China; 3. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China)

Abstract: Organic acids affect the adsorption of organic pollutants in soil. To study the effects of fulvic acid and citric acid on the adsorption of pyrene in soils with different organic matter contents and components, isothermal adsorption experiments were carried out. The results showed that the adsorption K_d values of the original soil, a H_2O_2 treated soil (i.e., with soft carbon removed), and a burnt soil without organic matter decreased by 16.42%, 31.29%, and 30.47%, respectively, after adding citric acid, and by 79.09%, 47.77%, and 46.00%, respectively, after adding fulvic acid. When no acid was added, the adsorption K_d values of the H_2O_2 treated soil and burnt soil decreased by 73.35% and 88.21%, respectively, in comparison to the original soil. Citric acid and fulvic acid had dissimilar effects on the adsorption of pyrene in soil. Citric acid promoted the adsorption of pyrene in soil at low concentrations, but inhibited adsorption at high concentrations. In contrast, fulvic acid at different concentrations inhibited pyrene adsorption, whereby an increased fulvic acid concentration enhanced the inhibition effect. In addition, the inhibition effect of fulvic acid was stronger for soils with a relatively high organic matter content and soils containing soft carbon components, whereas the inhibition effect of citric acid was stronger for soils with a relatively low organic matter content and soils containing only hard carbon or minerals.

Keywords: organic acid; soil; adsorption; pyrene

收稿日期: 2020-02-27 录用日期: 2020-04-09

作者简介: 彭 章(1995—), 男, 湖北鄂州人, 硕士研究生, 从事环境污染化学方面的研究。E-mail: pengzhang1995@163.com

*通信作者: 龚香宜 E-mail: gong_xy@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41102218, 41571306); 矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室开放基金项目(2018104)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41102218, 41571306); Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control & Remediation for Open Fund Subject(2018104)

多环芳烃(PAHs)是一类具有致畸、致癌、致突变等作用的持久性有机污染物。PAHs在土壤当中广泛存在,是我国土壤中常见的一类重要有机污染物^[1-2]。多环芳烃中的芘(Pyrene),拥有4个苯环。芘在环境介质中的含量与PAHs的总量之间具有良好的相关性,常作为环境PAHs污染的重要指示物。因此,芘常作为PAHs的代表性物质用于相关的试验研究^[3]。

柠檬酸是具有一至数个羧基的小分子碳水化合物,在根际广泛存在,是根系分泌物中性质最为活跃的组分之一^[4]。富里酸在溶解性有机质(DOM)中占比较大,而DOM对有机污染物在土壤中的迁移行为有明显影响^[5-6]。且富里酸分子中包含有亲水部分和疏水部分,后者是与PAHs结合的主要部位^[7]。据文献报道,有机酸对污染物在土壤中的吸附有双重作用,如孙冰清等^[8]研究发现,低分子量有机酸对黄棕壤吸附菲有抑制作用,且加入量越大,抑制作用越强。还有研究发现有机酸能够促进土壤吸附污染物^[9-10]。也有学者发现低分子量有机酸在低浓度时表现出促进作用,在高浓度时表现出抑制作用^[11-12],可见有机酸对土壤作用的复杂性。有机质是土壤中的重要成分,根据理化性质不同可以将有机质分为低聚合的、松散的软碳和高聚合的、密集的硬碳两种成分^[13]。所以除有机质含量影响外,有机质理化性质对土壤吸附污染物也有较大影响,但是当土壤中有有机质含量或成分变化时,有机酸对土壤吸附有机污染物的影响研究未见报道。

因此,本文主要通过研究富里酸和柠檬酸对不同有机质含量和成分的土壤吸附芘的影响,来探讨有机酸的性质对土壤吸附PAHs的影响,以及在这种吸附中土壤中的硬碳和软碳所起的作用,以期对PAHs在土壤中的迁移研究及土壤污染修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

试验土壤采自江汉平原中部长湖至汉江一带的某水稻田,取样深度为0~30 cm。土样采回后自然风

干,除去动植物残体以及石块等,然后研磨,过20目筛备用。土壤理化性质见表1。

甲醇,色谱纯;H₂O₂、NaN₃、重铬酸钾、98%浓硫酸、磷酸、柠檬酸、无水CaCl₂均为分析纯;芘标准品,购自SIGMA-ALDRICH公司;富里酸,购于原液生物有限公司。

UltiMate 3000 高效液相色谱仪;SHA-B 恒温振荡仪;Apollo9000 TOC 仪;SX-2-4-10 马弗炉;AB204-E 分析天平;101 电热鼓风干燥箱;PB-10 pH 计;TGL-16 高速离心机。

1.2 土样的制备

将未经处理的土壤样品称作原土土样。为保留部分有机质(去除软碳保留硬碳),对风干土壤进行如下处理:将50 g 风干土加入500 mL 烧杯中,同时不断加入H₂O₂(质量分数为10%)溶液,直至不再有气体(CO₂)产生,由此制备的土样为H₂O₂处理土样。为去除全部有机质,将研磨过筛之后的原土土样通过马弗炉600 ℃灼烧至恒质量,由此制备的土样为灼烧土样^[13]。

1.3 试验方法

(1)等温吸附试验

利用0.01 mol·L⁻¹CaCl₂(作为背景电解质溶液,以调节试验体系中介质的离子强度)和100 mg·L⁻¹NaN₃(抑制微生物生长)的水溶液,根据常温下芘在水中的溶解度,将芘的甲醇储备液稀释成浓度为0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 mg·L⁻¹的芘溶液。

各称取0.6 g 原土土样、H₂O₂处理土样和灼烧土样放入棕色样品瓶中,分别加入12 mL 浓度为50 mg·L⁻¹柠檬酸或富里酸溶液以及浓度为0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 mg·L⁻¹芘溶液(水土比为20:1),另设置不加有机酸的对照组,加盖密封,置于25 ℃、150 r·min⁻¹恒温振荡器中,振荡12 h(前期试验表明12 h后芘在土壤中吸附能够达到平衡),离心分离,取上清液利用高效液相色谱仪测定其中芘的含量,计算土样对芘的吸附量,进行3次平行试验。将不加土样的处理作为空白对照。

(2)不同浓度的有机酸对土壤吸附芘的影响

表1 土壤的理化性质

Table 1 The physical and chemical properties of soil

pH	原土含水率 Original soil moisture content/%	原土 DOM Original soil DOM/ mg·g ⁻¹	原土 TOC Original soil TOC/ mg·g ⁻¹	H ₂ O ₂ 处理土样 TOC H ₂ O ₂ treated soil TOC/ mg·g ⁻¹	灼烧土样 TOC Burnt soil TOC/ mg·g ⁻¹	原土黏土矿物 Original soil clay minerals/%
8.33	2.68	0.23	8.10	3.16	0	35

称取0.6 g原土土样放入棕色样品瓶中,分别加入12 mL浓度为0、5、20、50、80、100 mg·L⁻¹的柠檬酸或富里酸溶液和浓度为1.0 mg·L⁻¹芘溶液,加盖密封恒温振荡,振荡条件同上,取上清液测定其中芘的含量,每种处理设3个平行。另做不加土样的空白试验。

1.4 数据处理

吸附量的计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

使用以下线性模型对试验数据进行拟合:

$$Q_e = K_d \times C_e + d$$

式中: Q_e 指的是土壤对芘的吸附量,μg·g⁻¹; C_0 指的是芘的初始浓度,mg·L⁻¹; C_e 指的是吸附平衡后溶液中芘的浓度,mg·L⁻¹; V 指的是溶液体积,mL; m 指的是投加土壤的质量,g; K_d 为线性模型的吸附常数,L·kg⁻¹; d 为常数。

每次试验均设置3个平行样,取平均值作为测定结果,用Origin 9.0和Microsoft Excel 2010软件进行数据处理。

2 结果与分析

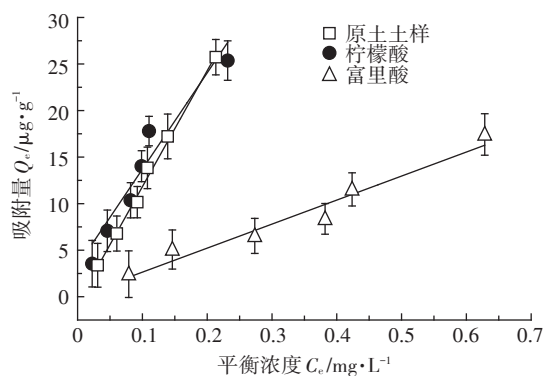
2.1 柠檬酸对土壤吸附芘的影响

加柠檬酸后土壤吸附芘的等温吸附曲线如图1所示。从图1(a)可以看到,随平衡浓度的增加,吸附量也随之增加,加柠檬酸后的原土土样等温吸附曲线与不加相比变化不大,曲线比较接近。从图1(b)和图1(c)可以看到,加柠檬酸后的H₂O₂处理土样和灼烧土样等温吸附曲线有所变化,但变化依旧较小。

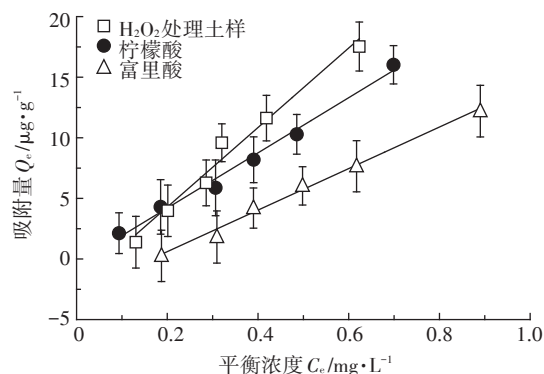
等温吸附线性拟合结果如表2所示,其中 K_d 值可以表示土壤的吸附能力。从表2中可以看到,加柠檬酸后的3种处理相关系数 R^2 都较高,分别是0.937 1、0.988 8和0.952 5,拟合情况较好。加柠檬酸后原土土样、H₂O₂处理土样和灼烧土样的 K_d 值分别为104.070、22.625 L·kg⁻¹和10.200 L·kg⁻¹。与不加柠檬酸相比原土土样 K_d 值降低了16.43%,降幅较小;而H₂O₂处理土样和灼烧土样的 K_d 值分别降低了31.29%和30.47%,两种处理土样 K_d 值降幅较大,且降幅接近。

2.2 富里酸对土壤吸附芘的影响

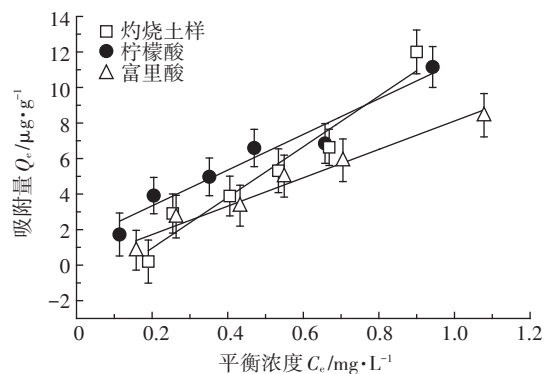
加富里酸后土壤吸附芘的等温吸附曲线如图1所示。从图1(a)可以看到,加富里酸后原土土样的等温吸附曲线变化较大,与柠檬酸相比较为明显。从图1(b)与图1(c)可以看到,加富里酸后的H₂O₂处理



(a)有机酸对原土土样吸附芘的影响



(b)有机酸对H₂O₂处理土样吸附芘的影响



(c)有机酸对灼烧土样吸附芘的影响

图1 有机酸对3种不同处理土样吸附芘的影响曲线

Figure 1 Effect of organic acid on adsorption of pyrene in three different treated soil samples

土样和灼烧土样等温吸附曲线变化明显,同时变化幅度也较柠檬酸明显。

等温吸附线性拟合结果如表3所示。从表3可以看到,加富里酸后的3种处理相关系数 R^2 都较高,分别是0.959 0、0.992 4和0.972 9,拟合情况也较好。加富里酸后原土土样、H₂O₂处理土样和灼烧土样的 K_d 值分别为26.036、17.197 L·kg⁻¹和7.922 L·kg⁻¹。与加柠檬酸后的 K_d 值相比,原土土样的差距较大,H₂O₂处

理土样和灼烧土样的差距较小。从图 1(a)也可以看到,柠檬酸曲线与富里酸曲线有较大区别,从图 1(b)与图 1(c)可以看到,柠檬酸曲线与富里酸曲线差距较小。与不加富里酸相比原土土样 K_d 值降低了 79.09%,降幅较大;而 H_2O_2 处理土样和灼烧土样 K_d 值分别降低了 47.78% 和 46.00%,降低幅度接近。

2.3 土壤吸附芘的影响因素

2.3.1 有机质含量与组分的影响

不同有机质含量与组分的土壤吸附芘的等温吸附曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,土壤对芘的吸附量都是随平衡浓度的增加而增大,等温吸附曲线原土土样的斜率最大, H_2O_2 处理土样的斜率次之,灼烧土样的斜率最小。表明原土土样吸附效果最好, H_2O_2 处理土样次之,灼烧土样吸附效果最差。

表 4 为 3 种处理土样的等温吸附线性模拟结果。从表 4 可以看到,相关系数 R^2 分别为 0.994 2、0.980 2 和 0.950 2,线性拟合较好。原土土样、 H_2O_2 处理土样和灼烧土样的 K_d 值分别为 124.530、32.930 $L \cdot kg^{-1}$ 和 14.672 $L \cdot kg^{-1}$,原土土样吸附性能最好, H_2O_2 处理土样和灼烧土样稍差。与原土土样相比, H_2O_2 处理土样吸附 K_d 值降低了 73.36%,灼烧土样吸附 K_d 值降低了

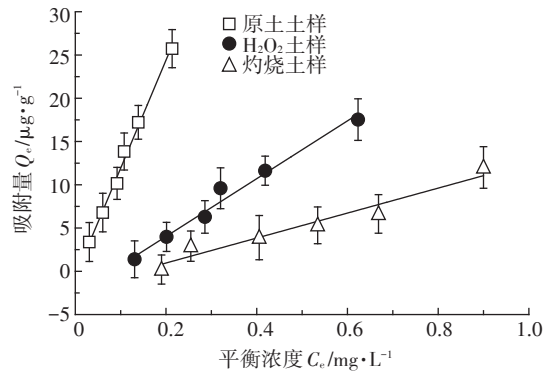


图 2 有机质含量或组分对土壤吸附芘的影响

Figure 2 Effects of organic matter content and components on adsorption of pyrene in soils

88.22%,灼烧土样的 K_d 值降幅更大。

2.3.2 有机酸浓度的影响

有机酸不同浓度对原土土样吸附芘的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,柠檬酸浓度在 0~50 $mg \cdot L^{-1}$ 时,土壤对芘的吸附量随柠檬酸浓度的增加而增加,当浓度超过 50 $mg \cdot L^{-1}$ 后,随柠檬酸浓度增加,土壤对芘的吸附量则随之减少。随着柠檬酸浓度的增加,原土土样对芘的吸附量呈现先增加后减少的趋势。而

表 2 柠檬酸存在下土样的等温吸附线性模拟结果

Table 2 Linear simulation results of isothermal adsorption of soil samples in the presence of citric acid

土壤及处理 Soils and treatments	参数 Parameters			与不加酸相比 K_d 减少百分率 K_d reduction percentage compared with no acid/%
	d	R^2	K_d	
原土土样+柠檬酸	2.785 2	0.937 1	104.070	16.43
H_2O_2 处理土样+柠檬酸	-0.344 2	0.988 8	22.625	31.29
灼烧土样+柠檬酸	1.212 2	0.952 5	10.200	30.47

表 3 富里酸存在下土样的等温吸附线性模拟结果

Table 3 Linear simulation results of isothermal adsorption of soil samples in the presence of fulvic acid

土壤及处理 Soils and treatments	参数 Parameters			与不加酸相比 K_d 减少百分率 K_d reduction percentage compared with no acid/%
	d	R^2	K_d	
原土土样+富里酸	0.173 4	0.959 0	26.036	79.09
H_2O_2 处理土样+富里酸	-2.930 6	0.992 4	17.197	47.78
灼烧土样+富里酸	0.171 3	0.972 9	7.922	46.00

表 4 3 种土样的等温吸附线性模拟结果

Table 4 Linear simulation results of isothermal adsorption of three soil samples

土壤及处理 Soils and treatments	参数 Parameters			与原土土样相比 K_d 减少百分率 K_d reduction percentage compared with original soil /%
	d	R^2	K_d	
原土土样	-0.510 6	0.994 2	124.530	
H_2O_2 处理土样	-2.467 6	0.980 2	32.930	73.36
灼烧土样	-2.063 1	0.950 2	14.672	88.22

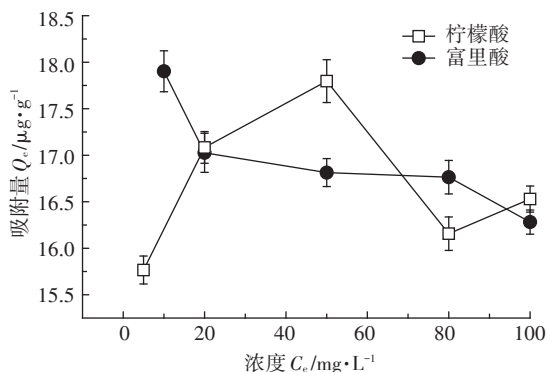


图3 有机酸浓度对原土土样吸附芘的影响

Figure 3 Effect of organic acid concentration on adsorption of pyrene in original soil sample

随着富里酸浓度的增加,土壤对芘的吸附量随之减少,呈现一直减少的趋势。

3 讨论

3.1 柠檬酸对芘的吸附影响

土壤对PAHs的吸附可分为两部分,一是PAHs与有机质结合,二是PAHs吸附在土壤胶体里面的吸附位点上^[14]。在土壤中,有机质通过羧基及羟基等官能团与土壤无机组分作用形成键桥而形成稳定的有机-无机复合体。大约有52%~98%的有机质以这种方式吸附在土壤中^[15]。土壤中的铁铝氧化物和硅酸盐矿物能够通过其羟基官能团与有机质的羧基官能团作用,进行配体交换而被吸附^[16]。酸加入土壤后,降低了土壤溶液的pH值,酸解离出来的 H^+ 与土壤有机质的羧基与羟基作用,破坏键桥,使土壤有机质转化成DOM进入溶液中,然后芘与溶液中的DOM相结合,从而降低了土壤对芘的吸附。

本研究结果表明,柠檬酸对3种土样吸附芘均有一定的抑制作用,但是对原土土样的吸附抑制作用不大。这可能与柠檬酸性质及结构相关,柠檬酸分子量较小,属于低分子量有机酸,含有3个羧基和一个羟基,是一种亲水性酸类物质。柠檬酸能够提供的 H^+ 含量较少,使得土壤有机质转化成DOM的含量较少,土壤中依然有部分有机质可以吸附芘,导致土壤吸附芘的能力下降得不明显。

柠檬酸对于 H_2O_2 处理土样与灼烧土样的吸附抑制较为明显。 H_2O_2 处理土样中的硬碳是结构较为致密的高聚合碳,柠檬酸解离出来的 H^+ 很难将硬碳有机质转化为DOM,而灼烧土样则不含有机质,因此此时柠檬酸的抑制作用主要体现在柠檬酸与芘之间的

竞争吸附。杨丽华等^[17]在研究低分子量有机酸对二氯喹啉酸在土壤中吸附-解吸的影响时,就推测含更多羧基和羟基的低分子量有机酸可能在土壤表面占据更多的结合位点。徐仁扣^[18]在论文中解释了柠檬酸可通过在针铁矿表面形成内圈型表面络合物而被牢固吸附,与在氧化铝表面的吸附相似。在这一吸附过程中,有机酸的羧基与氧化物表面的羟基发生配位交换反应,羧基中的氧原子与矿物表面的铁或铝原子形成化学键,形成稳定的表面螯合物。 H_2O_2 处理土样与灼烧土样去除了软碳,导致土壤中的铁铝氧化物和硅酸盐矿物暴露出来,这些物质更易与有机酸吸附,而不是与芘吸附,由此降低了芘的吸附量。另外有研究显示上述配位交换过程可能会导致土壤微孔减少^[19],因减少土壤上的吸附位点,间接减少了土壤对芘的吸附量。所以柠檬酸破坏土壤微孔结构也是其抑制土壤吸附芘的原因之一。

上述分析也说明软碳对土壤吸附芘作用很大,在加入有机酸后能起到一定的缓冲作用,由于柠檬酸先与有机质软碳部分发生作用,没有进一步破坏土壤结构,而去除软碳后,柠檬酸直接与硬碳和矿物质作用,破坏土壤结构,使土壤微孔减少,进而减少土壤对芘的吸附。所以柠檬酸对高有机质含量或含软碳土壤吸附抑制作用较弱,而对低有机质含量或只含硬碳和矿物质的土壤吸附抑制作用较强。任丽丽^[20]在研究柠檬酸对土壤吸附菲的影响时也得出相似结论,即土壤有机质含量越低,柠檬酸对土壤吸附菲的抑制作用越明显。

3.2 富里酸对芘的吸附影响

富里酸的性质与结构比柠檬酸更加复杂,其分子量远大于柠檬酸,含有的羧基与羟基也多于柠檬酸,其具有亲水性与疏水性组分,但以疏水性为主,是一类疏水性酸类物质。本研究结果表明,与柠檬酸相比,富里酸对原土土样吸附芘有更明显的抑制作用,其降低土壤吸附芘的能力可能由多种因素共同作用。

首先,富里酸作为酸性物质,能够产生与柠檬酸相似的效果,同时由于富里酸比柠檬酸含有更多的羧基,会释放更多的 H^+ ,因此可能会使更多的土壤有机质转化成DOM,进入溶液中与芘相结合,从而导致对土壤吸附芘的抑制更强。

其次,富里酸作为一类疏水性物质,其疏水结构可以与芘发生作用而吸附芘,从而减少土壤对芘的吸附量。李圆圆等^[21]在富里酸组分对多环芳烃芘的吸附研究中就提出富里酸可以通过疏水组分对芘进行

吸附,这也是以富里酸为主要成分的DOM能够吸附有机污染物的原因。

最后,溶液里出现的疏水微区可能影响了土壤对芘的吸附。很早就有研究显示,酸性条件会促进DOM分子的自卷绕和聚集。离散的疏水微环境可以聚集在一起形成较大的疏水区域,松散的盘绕结构可以形成更紧凑的结构。当几个分子一起形成更大的聚集体,就可以形成胶束样构象,并且可以在低pH值条件下增强与PAHs的结合^[22]。孙红文等^[23]认为在较低的pH值条件下,可以通过氢键作用,使得DOM趋向具有致密结构,从而有利于疏水性有机物的吸附。DOM除自身卷绕聚集,还可能同土壤发生作用,唐东民等^[24]认为土壤与DOM结合后,可能会改变原有的土-液界面性质,如降低溶液的表面张力,从而对芘产生增溶作用。DOM和土壤一起通过疏水组分形成疏水区域,该区域内部是疏水性的,外部由亲水性的和离子化基团构成,这导致土水界面更具亲水性,更易吸附水分子而不是芘分子,从而减少土壤对芘的吸附。黄赛花^[25]也提及土壤与DOM结合后,通过疏水组分形成疏水区域来抑制土壤对芘的吸附。另外,研究表明^[26-27],DOM可以与土壤矿物表面的羟基官能团发生配体交换而被吸附,从而竞争土壤表面的吸附位点,减少土壤对有机污染物的吸附。

富里酸对H₂O₂处理土样和灼烧土样的抑制也较为明显,但是没有原土土样的变化大。这可能与土壤组分相关,H₂O₂处理土样只含玻璃态的硬碳,灼烧土样不含有机质,由于硬碳是结构较为致密的高聚合碳,富里酸解离出来的H⁺很难将硬碳有机质转化为DOM,此时硬碳作用与矿物质一致,富里酸的抑制主要体现在其疏水组分对芘的吸附、富里酸与芘的竞争吸附和富里酸对于微孔结构的破坏,所以导致在H₂O₂处理土样以及灼烧土样中,富里酸的抑制效果是一致的。同时没有有机质转化为DOM,抑制效果较原土土样差,说明富里酸对高有机质含量土壤或土壤软碳组分抑制更明显,对低有机质含量土壤或土壤硬碳与矿物质抑制效果一般。另外,由于富里酸的疏水性质以及比柠檬酸更多的羧基以及羟基,导致富里酸在原土土样、H₂O₂处理土样、灼烧土样的抑制能力都要强于柠檬酸。

3.3 土壤吸附芘的影响因素

3.3.1 有机质含量与组分的影响

本研究结果显示有机质含量越高,土壤吸附芘的能力越强。且吸附过程使用线性模型拟合较好,线性

关系明显($R^2>0.95$),说明分配作用是土壤吸附芘的主导机制,这与前人研究结果一致^[28]。对于不同有机质组分,灼烧土样相比H₂O₂处理土样吸附性能降低不明显,而H₂O₂处理土样相比原土土样吸附性能降低明显,说明软碳对土壤吸附芘的贡献大于硬碳,这与何江涛等^[29]的结果一致。推测原因可能是软碳与硬碳的性质差异,软碳是一种结构较为松散的低聚合碳,它决定了疏水性有机物在土壤中以分配方式进行线性、相对较快、且没有竞争的吸附;而硬碳是一种结构较为致密的高聚合碳,它决定了疏水性有机物在土壤中进行非线性、相对较慢以及有竞争的吸附^[30]。总的来说,原土土样保留全部有机质,且土壤组分中含有软碳、硬碳和矿物质,所以吸附效果最好;H₂O₂处理土样保留部分有机质,土壤组分有硬碳以及矿物质,所以吸附效果一般;灼烧土样不含有机质,土壤组分中只含矿物质,所以吸附效果最差,但仍有一定吸附能力。说明土壤吸附芘是有机质与矿物质共同作用的结果,但是以有机质的吸附为主,尤其是以软碳吸附为主。

3.3.2 有机酸浓度的影响

本研究结果表明柠檬酸在低浓度时,促进土壤对芘的吸附;在高浓度时,抑制土壤对芘的吸附。有研究报道柠檬酸在低浓度时通过抑制土壤有机质转化成DOM,来促进土壤对芘的吸附;而柠檬酸在高浓度时,又促进土壤有机质大量转化成DOM,来抑制土壤对芘的吸附^[11-12]。而富里酸浓度越高,对土壤吸附芘的抑制作用越大。从富里酸对土壤吸附芘的分析可知,富里酸通过其自身的酸性、疏水性来影响土壤对芘的吸附。随着富里酸浓度的增加,溶液中H⁺增加,土壤有机质转化成DOM增加,从而通过DOM吸附芘,减少土壤对芘的吸附;溶液中富里酸增加,疏水物质增加,富里酸对芘的吸附增强,土壤对芘的吸附也就减少;另外土壤有机质转化的DOM、富里酸的疏水组分和土壤可能会相互作用形成疏水微区,由此减少土壤对芘的吸附。

4 结论

(1)不同有机质含量土壤吸附芘的等温吸附曲线和加入有机酸后土壤吸附芘的等温吸附曲线都呈现显著的线性关系,说明分配机制为土壤吸附芘的主导机制。

(2)不同有机质含量和组成的土壤吸附芘的能力有差别,有机质含量越高的土壤吸附芘的能力越强,

其中,软碳的吸附贡献大于硬碳。

(3)柠檬酸和富里酸对土壤吸附芘的影响不同,柠檬酸在低浓度时促进土壤吸附芘,在高浓度时抑制土壤对芘的吸附;富里酸对土壤吸附芘起抑制作用,且浓度越大,抑制作用越强。因此需要关注土壤有机酸浓度,考虑芘向地下水迁移的可能。

(4)有机质的含量和组分会影响有机酸对土壤吸附芘的抑制能力。对于有机质含量高或者含软碳组分的土壤,富里酸抑制作用明显;对于有机质含量低或者只含硬碳或矿物质的土壤,柠檬酸抑制作用明显。因此,对于不同有机质含量的芘污染土壤,可以选择不同的有机酸进行洗脱修复。

参考文献:

- [1] 冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 等. 典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4594-4603.
RAN Zong-xin, CHEN Jing-yu, WANG Ya-ting, et al. Characteristics and influencing factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from typical industrial areas of Chengdu[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4594-4603.
- [2] 李静雅, 吴迪, 许芸松, 等. 长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 255-263.
LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, et al. Recent distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from Yangtze River Delta[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(1): 255-263.
- [3] 吴济舟. 溶解性有机质分组及各组分对芘的生物有效性及其吸附解吸的影响研究[D]. 天津: 南开大学, 2012.
WU Ji-zhou. Fractionation of dissolved organic matter and the impact of the fractions on the bioavailability and sorption-desorption of pyrene [D]. Tianjin: Nankai University, 2012.
- [4] Geng H H, Wang F, Yan C C, et al. Leaching behavior of metals from iron tailings under varying pH and low-molecular-weight organic acids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383, 121136.
- [5] Lian F, Sun B B, Chen X, et al. Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204: 306-312.
- [6] Ye Z L, Zhang J Q, Cai J S, et al. Investigation of tetracyclines transport in the presence of dissolved organic matters during struvite recovery from swine wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385, 123950.
- [7] 韦婧, 宋静, 黄玉娟, 等. 溶解性富里酸对土壤中多环芳烃迁移的影响[J]. 土壤学报, 2013, 50(2): 230-236.
WEI Jing, SONG Jing, HUANG Yu-juan, et al. Effect of dissolvable fulvic acid on transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(2): 230-236.
- [8] 孙冰清, 高彦征, 孙瑞. 几种低分子量有机酸和氨基酸对黄棕壤吸附菲的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(1): 158-163.
SUN Bing-qing, GAO Yan-zheng, SUN Rui. Effect of low-molecular-weight organic acids and amino acids on the sorption of phenanthrene in typical paleudalfs[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(1): 158-163.
- [9] 李欣雨, 夏建国, 李琳佳, 等. 低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 272-278.
LI Xin-yu, XIA Jian-guo, LI Lin-jia, et al. Cu^{2+} adsorption of tea plantation soil micro-aggregates with low molecular weight organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 272-278.
- [10] Zhang H J, Lu T T, Shang Z B, et al. Transport of Cd^{2+} through saturated porous media: Insight into the effects of low-molecular-weight organic acids[J]. *Water Research*, 2020, 168, 115182.
- [11] 王楠. 低分子量有机酸对土壤不同粒径组分吸附 PAHs 的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
WANG Nan. Low-molecular-weight organic acids influence the sorption of PAHs by different particle size fractions of soils[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.
- [12] 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 等. 3种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1032-1038.
XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, et al. Influence of three low-molecular-weight organic acids on the adsorption of phenanthrene in purple soil[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3): 1032-1038.
- [13] 胡林, 邱兆富, 何龙, 等. 土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4635-4641.
HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, et al. Effects of soil compositions on sorption and desorption behavior of tetrachloroethylene in soil[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4635-4641.
- [14] 孙瑞. 低分子量有机酸对土壤中典型有毒有机物的活化作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
SUN Rui. Activation of toxic organic substance in soils by low molecular weight organic acid[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011.
- [15] Yang Y, D Ratté, 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.
- [16] Chen H X, Dou J F, Xu H B. The effect of low-molecular-weight organic-acids (LMWOAs) on treatment of chromium-contaminated soils by compost-phytoremediation: Kinetics of the chromium release and fractionation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 70: 45-53.
- [17] 杨丽华, 龚道新, 周健, 等. 低分子量有机酸对二氯喹啉酸在土壤中吸附-解吸的影响[J]. 农药学报, 2015, 17(2): 185-194.
YANG Li-hua, GONG Dao-xin, ZHOU Jian, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on adsorption-desorption of quinclorac by soil[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2015, 17(2): 185-194.
- [18] 徐仁扣. 低分子量有机酸对可变电荷土壤和矿物表面化学性质的影响[J]. 土壤, 2006(3): 233-241.
XU Ren-kou. Effect of low-molecular-weight organic acids on surface chemical properties of variable charge soils and minerals[J]. *Soils*, 2006(3): 233-241.

- [19] 宋秀丽. 低分子量有机酸对土壤微孔的作用机理[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- SONG Xiu-li. Mechanism of low molecular weight organic acids on soil micropores[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [20] 任丽丽. 根系分泌物对土壤中多环芳烃的活化作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- REN Li-li. Activation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by root exudate[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.
- [21] 李圆圆, 李夏, 胡林潮, 等. 水田土壤富里酸组分的结构表征及对多环芳烃的吸附特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 269-274.
- LI Yuan-yuan, LI Xia, HU Lin-chao, et al. Structural characterization and pyrene binding properties of the fulvic acid fractions by pH gradients from paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2): 269-274.
- [22] Pan B, Ghosh S, Xing B. Nonideal binding between dissolved humic acids and polyaromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(18): 6472-6478.
- [23] 孙红文, 张闻. 疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态研究[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 231-241.
- SUN Hong-wen, ZHANG Wen. Existing state of hydrophobic organic compounds in soils and sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 231-241.
- [24] 唐东民, 伍钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对茈在土壤中吸附解吸的影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 814-819.
- TANG Dong-min, WU Jun, CHEN Hua-lin, et al. Effect of dissolved organic matter on the sorption and desorption behavior of pyrene in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(4): 814-819.
- [25] 黄赛花. 真菌对茈的降解作用及水溶性有机物的影响[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
- HUANG Sai-hua. The role and mechanisms of dissolved organic matter in promoting degradation of pyrene by fungus[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [26] 戴金娥. 溶解性有机质对典型土壤吸附苯并三唑的影响研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- DAI Jin-e. Effects of dissolved organic matter on sorption of benzotriazole to typical soils[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.
- [27] 徐玉芬, 吴平霄, 党志. 水溶性有机质对土壤中污染物环境行为影响的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 307-312.
- XU Yu-fen, WU Ping-xiao, DANG Zhi. Advances in research on the influence of environmental behaviors of pollutants in soils caused by water dissolvable organic matter[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2007, 26(3): 307-312.
- [28] 龚香宜, 连婉, 徐威, 等. 有机质对p, p'-DDE在土壤中的吸附影响[J]. 环境科学研究, 2017, 30(9): 1382-1389.
- GONG Xiang-yi, LIAN Wan, XU Wei, et al. Effects of organic matter on the adsorption of p, p'-DDE in soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(9): 1382-1389.
- [29] 何江涛, 刘明亮, 张坤峰, 等. 土壤有机碳含量及异质性的对三氯乙烯的吸附影响实验[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(3): 325-330.
- HE Jiang-tao, LIU Ming-liang, ZHANG Kun-feng, et al. A laboratory study of the impact of the soil organic carbon content and heterogeneity on the TCE sorption behavior[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2010, 29(3): 325-330.
- [30] Johnson M D, Keinath T M, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(8): 1688-1695.