

# 多环芳烃菲在不同土壤及其组分中的 吸附特征研究

许端平<sup>1</sup>, 陈洪<sup>1</sup>, 曹云者<sup>2</sup>, 谷庆宝<sup>2</sup>, 王宛华<sup>2</sup>, 李发生<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京校区)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

**摘要:**选择江西红壤、北京潮土、黑龙江黑土、新疆灰漠土及从这些土壤样品中提取的胡敏酸与矿物质为吸附剂, 研究其对多环芳烃菲的吸附, 并对这些胡敏酸及矿物质进行了红外光谱分析。结果表明, 吸附等温线经拟合后均符合 Freundlich 模型, 说明这些吸附属多种吸附点同时作用, 每种吸附位点表现不同的吸附自由能及位点总剩余度。在试验条件下, 几种土壤对菲的吸附能力大小排序为: 黑龙江黑土>江西红壤>新疆灰漠土>北京潮土, 吸附能力与土壤有机质含量成正相关关系; 不同来源胡敏酸吸附能力不同, 其大小排序为: 灰漠土胡敏酸>潮土胡敏酸>红壤胡敏酸>黑土胡敏酸, 吸附能力可能与其中某些基团的含量不同有关, 也有可能与胡敏酸的骨架有关, 如骨架中的苯环可能会与菲中的平面苯环  $\pi$  电子重迭而形成共轭; 土壤矿物质吸附能力大小顺序为: 红壤矿物质>黑土矿物质>潮土矿物质>灰漠土矿物质。经红外谱图分析, 江西红壤矿物质为高岭石型, 北京潮土、黑龙江黑土及新疆灰漠土矿物质属蒙脱土型, 说明高岭石型土壤矿物质吸附能力大于蒙脱土型土壤矿物质。

**关键词:**土壤; 胡敏酸; 多环芳烃; 菲; 吸附; 红外光谱

**中图分类号:**X131.3      **文献标识码:**A      **文章编号:**1672-2043(2005)04-0625-05

## Adsorption Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Phenanthrene on Typical Soils and Their Components

XU Duan-ping<sup>1</sup>, CHEN Hong<sup>1</sup>, CAO Yun-zhe<sup>2</sup>, GU Qing-bao<sup>2</sup>, WANG Wan-hua<sup>2</sup>, LI Fa-sheng<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;

2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

**Abstract:** A Test with four kinds of typical soils in China, humic acids (HAs) and mineral components isolated from the soil samples were chosen to adsorb phenanthrene from water. The soils were krasnozem collected from Jiangxi, fluvo-aquic soil collected from Beijing, phaeozem collected from Heilongjiang and grey desert soil collected from Xinjiang, respectively. The humic acids and mineral were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Under the experiment condition, all the isotherms conform Freundlich model, which means that the adsorption may be caused by recombination action of many kinds of adsorption points, every point has different free energy and total redundancy. The non-linearity of isotherms suggests that the adsorption of phenanthrene on HAs may take place on the condensed domains. The adsorption capacities of soil samples are correlated with the contents of soil organic matter (SOM); humic acids from different soils change in adsorption amount, which may be caused by the contents of some groups that constitute the macromolecules. On the other hand, it may be caused by the overlap of  $\pi$ -electrons in the aromatic structure of HAs and the planar aromatic rings of PAH molecules. The adsorption amount of phenanthrene on mineral components from krasnozem is the largest and that from phaeozem is smaller while that from grey desert soil is the smallest. From FTIR spectra, the result can be reached that mineral components from krasnozem are mainly kaolinites while those from fluvo-aquic soil, phaeozem and grey desert soil are mainly montmorillonites, which means that the adsorption capacity of kaolinites is larger than that of montmorillonites.

**Keywords:** soil; humic acids; PAHs; phenanthrene; adsorption; FTIR

收稿日期: 2004-11-12

基金项目: 国家重点基础研究计划项目 (2004CB418501; 2003CB415007)

作者简介: 许端平 (1961—), 男, 副教授, 在读博士, 主要从事环境化学与污染控制方面的研究。

联系人: 李发生 E-mail: ligulax@vip.sina.com

多环芳烃(PAHs)是一类具有致癌、致畸、致突变作用的有机物<sup>[1]</sup>,在环境中分布广泛,且具有生物难降解性<sup>[2]</sup>,因而引起人们的广泛关注。环境中多环芳烃主要来自天然及人为两个方面,前者包括由植物合成、森林草原火灾形成,其总量较少且多数可以通过光化学氧化和土壤微生物活动而大量耗减;多环芳烃的人为来源是目前造成污染的主要原因,其产生过程包括化石燃料的燃烧,化工生产过程的泄漏,石油开采、加工过程造成的污染等。

多环芳烃类化合物在水中的溶解度小而辛醇-水分配系数较高,其一旦进入环境极易被土壤或沉积物中有机质吸附而富积,所以说土壤是多环芳烃在自然

环境中的储库<sup>[3]</sup>。国外对土壤 PAHs 污染已进行了大量、多方面的研究,国内研究相对较少。本文选择菲为多环芳烃的代表物,研究其在中国 4 种典型土壤(江西红壤、北京潮土、黑龙江黑土及新疆灰漠土)中的吸附及其机理,揭示多环芳烃在土壤中吸附的主要影响因素。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 土壤样品

试验所有土壤分别为采自江西进贤的红壤、北京昌平的潮土、黑龙江哈尔滨的黑土及新疆乌鲁木齐的灰漠土,土壤的性质经分析后列表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of the soils

| 土壤样品  | pH   | 有机质含量<br>/% | 阳离子交换量<br>/cmol·kg <sup>-1</sup> | 土壤粒径分布 |         |       |
|-------|------|-------------|----------------------------------|--------|---------|-------|
|       |      |             |                                  | >20 μm | 2~20 μm | <2 μm |
| 江西红壤  | 4.83 | 0.85        | 4.74                             | 45     | 36      | 21    |
| 北京潮土  | 7.58 | 0.54        | 9.09                             | 54     | 38      | 8     |
| 黑龙江黑土 | 6.20 | 1.81        | 24.66                            | 52     | 35      | 13    |
| 新疆灰漠土 | 7.66 | 0.63        | 8.84                             | 55     | 39      | 6     |

### 1.2 土壤胡敏酸的提取<sup>[4]</sup>

土壤经室温风干后,剔去碎石、植物等杂物,磨碎过 1 mm 筛。称取该土壤 100 g 放入一能通氮气的细口瓶中,加入 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸(土:盐酸=1:10),充分搅拌后,浸提 16 h,吸取上层清液,然后水洗 2 次,加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaOH(土:溶液=1:10),充入氮气置换出空气,间歇搅拌,浸提 16 h,而后加入结晶硫酸钠,搅拌至硫酸钠完全溶解,静置过夜,小心吸取上层清液。重新加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液处理土壤,至提出液颜色很淡为止。

将碱提取液离心分离(3 000 r·min<sup>-1</sup>,20 min),上清液加盐酸调至 pH 为 1.0~1.5,使其产生褐色絮状沉淀。静置 24 h,经离心分离(3 000 r·min<sup>-1</sup>,15 min)得凝胶状粗胡敏酸,向其中加入 HCl-HF 溶液(0.5 mL HCl+ 0.5 mL HF + 99 mL 水)振荡 24 h,换液 3 次,用强酸型阳离子交换树脂进行离子交换,冷冻干燥后得纯化胡敏酸备用。

### 1.3 土壤矿物质的提取<sup>[5]</sup>

称取 50 g 土壤于烧杯中并加入 100 mL 过氧化氢(20%)水溶液静置 2 h,该过程伴有大量气体产生和温度升高。当再加入少量过氧化氢于悬浮液中不能明显看到气体产生时,即将悬浮液加热到沸腾并保持 15 min,以去除其中过量的过氧化氢。过滤后,固体被加热至 105 ℃干燥即得土壤矿物质。

### 1.4 红外光谱分析

分别称取 0.001 5 g 不同土壤、胡敏酸、土壤矿物质样品与 0.15 gKBr 研磨、压片,进行红外光谱测试。所用仪器为 Nicolet 5PC 红外光谱仪,软件为 Omnic 1.2b。

### 1.5 吸附试验

分别称取 0.5 g 土壤、土壤矿物质或 20 mg 胡敏酸样品于 100 mL 三角瓶中并加 50 mL 不同浓度(0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1.0 mg·L<sup>-1</sup>) 菲水溶液(以 HgCl<sub>2</sub> 作杀菌剂),在 25 ℃,150 r·min<sup>-1</sup> 下空气浴振荡 50 h。

吸附平衡后,将悬浮液在 3 000 r·min<sup>-1</sup> 转速下离心分离,取上清液直接进行定量分析。土壤、土壤矿物质或胡敏酸吸附菲的量可以通过下式计算:

$$q=V(C_i-C)/m$$

式中: $q$  为吸附剂吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $V$  为溶液体积,L;  $C_i$ 、 $C$  分别为初始及吸附平衡时液相浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $m$  为吸附剂质量,g。

### 1.6 水溶液中菲浓度的分析

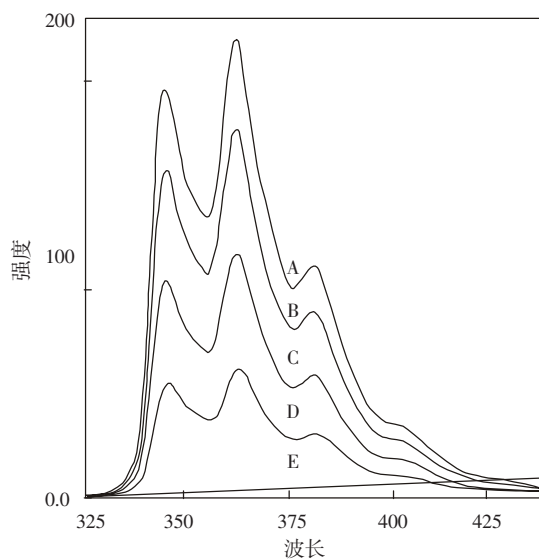
水溶液中菲的浓度采用荧光光谱仪进行分析,所用仪器为 F4010 型荧光光谱仪。所用激发波长 250 nm,发射波长 346 nm。分别配制一系列菲标准溶液,测定工作曲线如图 1 所示,其中 A、B、C、D 分别代表

不同浓度的菲溶液在激发波长 250nm 的荧光曲线,  $E$  表示  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  胡敏酸的荧光曲线, 水溶液中胡敏酸对菲定量的影响很小( $<2\%$ ), 不予考虑。在标准溶液浓度范围内荧光强度和浓度之间呈线性关系, 其线性拟合方程及相关系数为:

$$I_f = 644.59c + 11.283, \quad r^2 = 0.9973$$

式中:  $I_f$  表示相对荧光强度,  $\text{cm}$ ;  $c$  为待测组分浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

菲的最低检出限为  $0.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



A、B、C、D 分别为  $0.4, 0.2, 0.1, 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  水溶液;  
E 为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  胡敏酸

图 1 不同浓度菲及胡敏酸的荧光光谱图

Figure 1 Fluorescence spectra of phenanthrene and humic acids

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

图 2(A) 是 4 种不同土壤来源胡敏酸的红外光谱图, 图中 a、b、c 和 d 分别代表灰漠土胡敏酸、红壤胡敏酸、潮土胡敏酸及黑土胡敏酸。红外光谱显示各种来源的胡敏酸均在  $3420, 2931, 1637$  及  $1035 \text{ cm}^{-1}$  出现吸收峰, 表明这些胡敏酸均含有缔合羟基、苯环、酰基、醌基或氢键共轭的酮及多糖或多糖类物质, 但不同来源的胡敏酸在这些波数下吸收强度或峰面积有差异, 说明对应峰的基团含量不同。这些可能是造成不同来源胡敏酸吸附菲能力不同的主要因素。

图 2(B) 为不同土壤矿物质的红外谱图, a、b、c 和 d 分别代表灰漠土矿物质、红壤矿物质、潮土矿物质及黑土矿物质。图中显示江西红壤矿物质在  $3703, 3628, 1089, 1035, 914, 696$  及  $471 \text{ cm}^{-1}$  等波数处有

明显吸收, 表明其为高岭石型<sup>[6]</sup>。 $3703 \text{ cm}^{-1}$  锐峰是高岭石表面羟基伸缩振动的吸收峰,  $3628 \text{ cm}^{-1}$  峰是高岭石晶格内部铝氧八面体上的羟基伸缩振动的吸收峰, 其弯曲振动的波数为  $914 \text{ cm}^{-1}$ 。 $1035 \text{ cm}^{-1}$  峰为高岭石 Si-O-Si 键、Si-O-Al 键伸缩振动吸收峰, 相应的弯曲振动波数是  $471 \text{ cm}^{-1}$ 。 $3420 \text{ cm}^{-1}$  附近的红外吸收带是粘土矿物层间吸附水的伸缩振动频率。图 2(B) 同时表明, 北京潮土、黑龙江黑土及新疆灰漠土矿物质属蒙脱土型, 其在  $3628 \text{ cm}^{-1}$  峰的强度较弱, 在  $3703 \text{ cm}^{-1}$  处微弱, 说明其含很少高岭石。在  $1432$  和  $872 \text{ cm}^{-1}$  处有明显吸收, 表明该矿物质含有以方解石为主的碳酸钙。其中明显具有石英的特征峰( $778 \text{ cm}^{-1}$ ), 表明石英晶体结构良好, 遭受风化较弱。

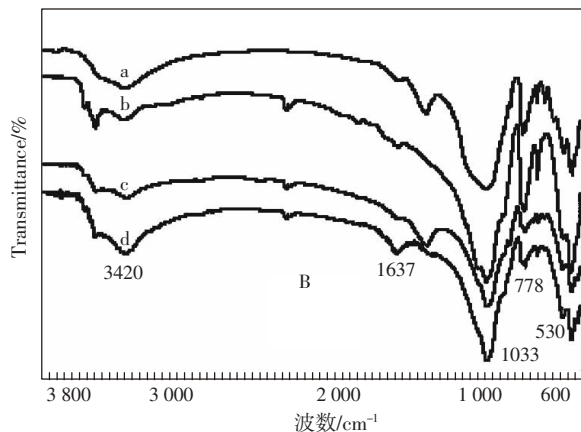
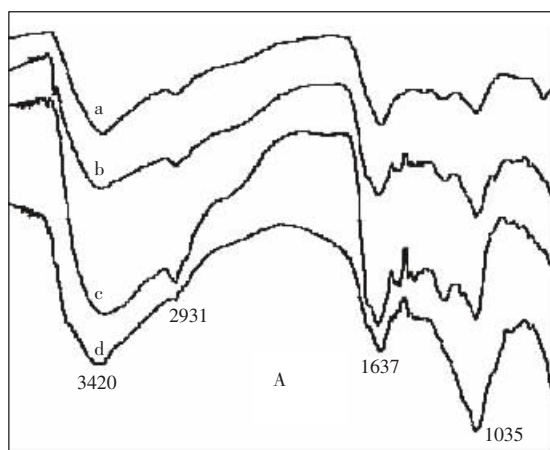


图 2 土壤胡敏酸及矿物质红外光谱图

Figure 2 FTIR spectra of HAs and soil mineral components

### 2.2 吸附等温线

不同土壤、胡敏酸及矿物质对菲水溶液吸附等温线分别见图 3、图 4 及图 5。图中各等温线均经 Freundlich 方程( $q = Kc^n$ )拟合, 其  $K, n$  及  $r^2$  参数见表 2。

从表 2 可以看出, 4 种土壤-菲水溶液的吸附等温

表 2 Freundlich 方程参数

Table 2 Freundlich constants and correlation coefficients

| 吸附剂    | <i>K</i> | <i>n</i> | <i>r</i> <sup>2</sup> |
|--------|----------|----------|-----------------------|
| 江西红壤   | 0.504 2  | 1.014 6  | 0.990 8               |
| 北京潮土   | 0.170 7  | 1.078 1  | 0.990 9               |
| 黑龙江黑土  | 0.408 5  | 0.863 1  | 0.984 8               |
| 新疆灰漠土  | 0.199 7  | 1.087 2  | 0.998 7               |
| 红壤胡敏酸  | 6.328 6  | 1.069 6  | 0.993 5               |
| 潮土胡敏酸  | 8.249 6  | 1.151 4  | 0.991 3               |
| 黑土胡敏酸  | 3.001 4  | 0.951 6  | 0.986 8               |
| 灰漠土胡敏酸 | 12.880   | 1.088 5  | 0.993 6               |
| 红壤矿物质  | 0.720    | 1.299 9  | 0.996 1               |
| 潮土矿物质  | 0.191 7  | 0.963 7  | 0.980 1               |
| 黑土矿物质  | 0.259 9  | 0.841 8  | 0.992 7               |
| 灰漠土矿物质 | 0.196 1  | 1.143 9  | 0.993 0               |

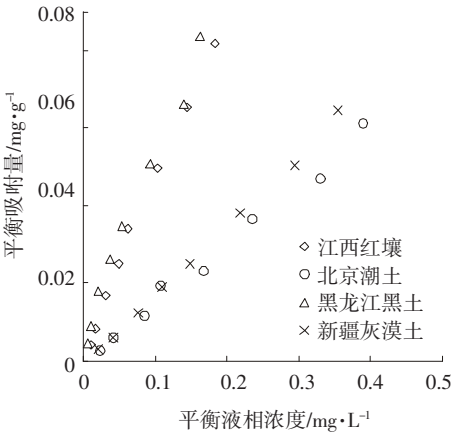


图 3 菲在不同土壤中吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of phenanthrene on soils

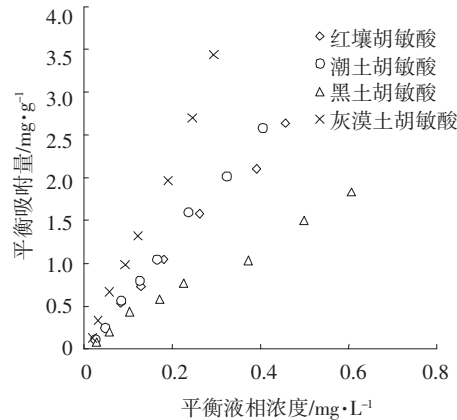


图 4 菲在不同胡敏酸中的吸附等温线

Figure 4 Adsorption isotherms of phenanthrene on HAs

线均符合 Freundlich 模型(江西红壤、北京潮土、黑龙江黑土及新疆灰漠土的吸附等温线的  $r^2$  分别为 0.990 8、0.990 9、0.984 8 及 0.998 7)。

比较图 3 中的 4 条曲线可以看出,在相同的试验

条件下,各种土壤对菲的吸附能力排序为:黑龙江黑土>江西红壤>新疆灰漠土>北京潮土。郑和辉等<sup>[7]</sup>得出土壤 pH 及阳离子交换量对土壤吸附有机污染物的能力影响较小,计算平衡液相浓度  $0.163\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下 4 种土壤的吸附量并与 4 种土壤有机质含量进行比较后作图 6。从图 6 中可明显看出,土壤对菲的吸附能力与土壤有机质含量成正相关关系,证明土壤有机质是影响土壤对菲吸附能力的主要因素。

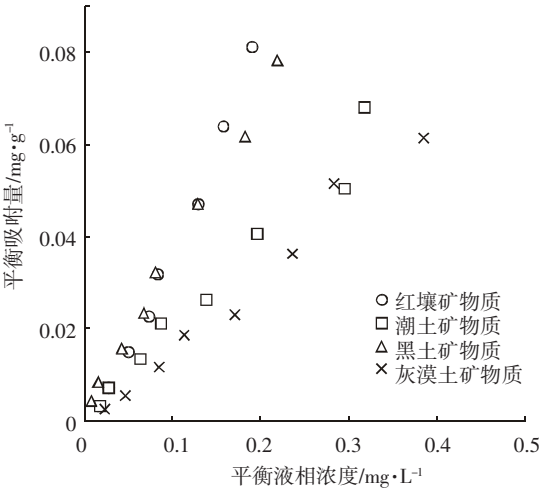


图 5 菲在不同土壤矿物质中吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherms of phenanthrene on soil mineral components

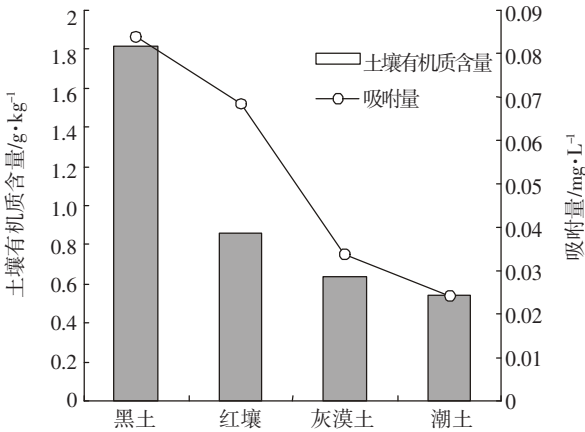


图 6 土壤有机质含量与吸附量关系

Figure 6 Relation between adsorption amounts with contents of SOM

图 4 给出不同土壤胡敏酸-菲水溶液吸附等温线,经拟合后也均符合 Freundlich 模型,表明在胡敏酸中有多种吸附位点同时在起吸附作用,每种吸附位点都表现出不同的吸附自由能和位点总剩余度。其中菲水溶液在红壤胡敏酸、潮土胡敏酸及灰漠土胡敏酸中

吸附等温线的  $n$  值大于 1 (分别为 1.069 6、1.151 4 及 1.088 6), 说明随着菲在这些土壤胡敏酸中吸附量增加, 自由能随之增加, 引起胡敏酸对菲更强的吸附。而非水溶液在黑土胡敏酸中吸附等温线的  $n$  值为 0.951 6( $<1$ ), 表明在该种土壤胡敏酸中, 随菲的吸附量增加, 自由能变得越来越弱而使吸附等温线下弯<sup>[9]</sup>。Chien 和 Xing 等<sup>[9,10]</sup>通过核磁共振光谱证明, 胡敏酸大分子含有刚性态(玻璃态)和弹性态(橡胶态), 有机污染物在刚性态中的吸附属非线性吸附, 而在弹性态中吸附属线性吸附。试验结果表明菲在以上 4 种土壤胡敏酸中的吸附是在刚性态中进行的。

图 4 显示, 在试验条件下几种土壤胡敏酸对菲的吸附能力大小顺序为: 灰漠土>潮土>红壤>黑土。说明不同来源的胡敏酸对菲的吸附能力不同, 可能与构成胡敏酸大分子的某些基团的含量不同有关, 如胡敏酸中的羰基会与菲中的氢形成氢键; 还有可能与胡敏酸的骨架有关, 如骨架中的苯环可能会与菲中的平面苯环  $\pi$  电子重迭而形成共轭<sup>[11]</sup>; 间或是胡敏酸骨架中的非极性烃类与非极性的菲之间范德华力引起的。

从图 5 可以看出几种土壤矿物质对菲的吸附能力不同, 其大小排序为: 红壤矿物质>黑土矿物质>潮土矿物质>灰漠土矿物质。从土壤矿物质红外光谱分析可知, 江西红壤属高岭石型矿物质, 北京潮土、黑龙江黑土及新疆灰漠土矿物质属蒙脱土型, 说明高岭石型土壤矿物质对菲的吸附能力略大于蒙脱土型土壤矿物质。

### 3 结论

(1) 不同种类的土壤对菲的吸附能力不同, 吸附量与土壤有机质含量成正相关关系。

(2) 土壤、土壤矿物质及胡敏酸对菲的吸附均符合 Freundlich 模型, 说明吸附属多种吸附点共同作用, 每种吸附位点表现不同的吸附自由能及位点总剩余度。

(3) 不同来源胡敏酸吸附菲的能力不同, 可能与构成该土壤胡敏酸生物大分子的某些化学基团含量

不同有关, 如胡敏酸中的羰基会与菲中的氢形成氢键, 还有可能与胡敏酸的骨架有关, 如骨架中的苯环可能会与菲中的平面苯环  $\pi$  电子重迭而形成共轭, 间或是胡敏酸骨架中的非极性烃类与非极性的菲之间范德华力引起的。

(4) 不同土壤矿物质对菲的吸附能力不同, 高岭石型土壤矿物质对菲的吸附能力略大于蒙脱土型土壤矿物质。

### 参考文献:

- [1] Thomas C, Voice Walter J, Weber Jr. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-1[J]. *Water Research*, 1983, 17 (10): 1433-1441.
- [2] Sorrel R K. A review of occurrences and treatment of polynuclear aromatic hydrocarbons in water[J]. *Environment International*, 1980, 4 (12): 245-254.
- [3] Lake J L, Norwood C, Dimock C, et al. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in Esruarine sediments. [J]. *Geochim Cos mocim Acta*, 1997, 43: 1847-1854.
- [4] 文启孝. 土壤有机质研究方法[M]. 北京: 农业出版社, 2000.
- [5] Imre Czinkota, Rita Foldenyi, Zsafia Lengyel. Adsorption of propisochlor on soils and soil components equation for multi-step isotherms [J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 725-731.
- [6] 王 玉, 张一平, 陈思根. 中国 6 种地带性土壤红外光谱特征研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2003, 2: 57-61.
- [7] 郑和辉, 叶常明. 甲草胺和丁草胺等除草剂在多介质环境中环境行为综述[J]. 环境科学进展, 1999, 7(3): 1-10.
- [8] 瑞恩 P. 施瓦茨巴赫, 菲利普 M. 施格文, 迪特尔 M. 英博登著. 王连生译. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [9] Chien Y Y, Bleam W F. Two-dimensional NOESY nuclear magnetic resonance study of pH-dependent changes in humic acid conformation in aqueous solution [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 3653 - 3658.
- [10] Xing B, Chen Z. Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter [J]. *Soil Science*, 1999, 164: 40-47.
- [11] Lei Hong, Upal Ghosh, Tania Mahajan, et al. PAH Sorption Mechanism and Partitioning Behavior in Lampblack-impacted Soils from Former Oil-Gas Plant Sites [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 3625-3634.