

三氯乙烯在模拟有机质-矿质复合物中的吸附行为研究

张坤峰¹ 李巨峰^{1,2} 何江涛², 刘 菲²

(1. 中国石油安全环保技术研究院, 北京 100083; 2. 中国地质大学 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 土壤中有有机质与无机矿物长期共存, 其存在形式发生着变化。本文利用批实验的方法对三氯乙烯的吸附行为进行模拟研究, 结果表明, 土壤中有有机质与无机矿物是以有机质-矿质复合物形式存在的, 有机质与无机矿物的相互作用影响复合体的吸附性能, 与有机质、无机矿物单体相比, 复合体 K_d 、 K_{oc} 明显发生变化, 并提出了有机质-矿质复合物模型。

关键词: 有机质; 矿物质; 三氯乙烯; 有机质-矿质复合物

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1099-06

The adsorption behavior of trichloroethylene in simulation organo-mineral complexes

ZHANG Kun-feng¹, LI Ju-feng^{1,2}, HE Jiang-tao² and LIU Fei²

(1. CNPC Research Institute of Safety Environment Technology, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Beijing City, College of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: After long period of interaction, the form of organic and inorganic minerals would change. Batch technique was used to make a comparative study of the sorption for trichloroethylene (TCE). The results showed that the organic and inorganic minerals were existent in the form of organo-mineral complexes. The K_d and K_{OC} of organo-mineral complexes changed more obviously than organic matters and inorganic minerals. The interaction between humic acid and simulated minerals affected the sorption of trichloroethylene. Based on an analysis of the conformation of the humic acid in the complexes, the authors formulated a model of organo-mineral to explain the results.

Key words: organic matter; mineral matter; trichloroethylene; organo-mineral complexes

三氯乙烯(TCE)是地下水中经常检出的污染物之一(张达政等, 2002), 被列入我国环境优先污染物黑名单。生活饮用水卫生标准 GB 5749—2006 规定 TCE 的限值为 0.07 mg/L。掌握和预测 TCE 等污染物在土壤和地下水中的迁移规律, 是对污染物进行有效治理的前提(刘明柱等, 2006)。而土壤吸附

对 TCE 在地下水环境中的迁移、降解等有重要影响。土壤中的粘土矿物和有机质对 TCE 的吸附起着控制作用。土壤有机质(SOM)在 TCE 的吸附中起主要作用(Ruffino and Zanetti, 2009), 而土壤矿物也大量吸附 TCE(Lin and Lo, 2005; Aggarwal *et al.*, 2006)。自然环境中, 土壤无机矿物与有机质长

收稿日期: 2011-06-07; 修订日期: 2011-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40702060)

作者简介: 张坤峰(1971-), 男, 汉族, 研究方向土壤与地下水污染防治, E-mail: zhangkunfeng@cnpc.com.cn。

期共存,矿物质与有机质已经结合为有机的整体。相对于模拟土壤样品,模拟有机质-矿质复合体更能较好的体现自然环境中土壤有机质、矿物质的存在形式。吴文伶等(2006)分别研究了以蒙脱土、高岭石、硅胶以及用腐殖酸修饰后的这3种模型为吸附剂,对三氯乙烯的吸附行为,虽然有机污染物在土壤和水中的分配系数 K_d 随有机质的质量分数增高而上升,但是 K_d 值与有机质的质量分数不存在线性相关关系,说明腐殖酸修饰后的吸附剂与修饰前的吸附剂发生了变化。Pascale 等(2009)在研究粘土或者粘土-胡敏酸复合体对阿特拉津除草剂的生物降解的影响时,认为胡敏酸和钙膨润土形成了复合体,钙膨润土表面吸附位被胡敏酸所占据,与原无机矿物相比, ζ 电位发生了改变;利用高岭石和蒙脱土两种典型无机矿物,Feng 等(2005)通过泥炭胡敏酸吸附实验测定了泥炭胡敏酸在矿物中的吸附,结果表明,高岭石强于蒙脱土对于泥炭胡敏酸的吸附,吸附具有选择性,二者的吸附机理不同,高岭石主要吸附胡敏酸中的 $-\text{CH}_2$ 基团,蒙脱土主要吸附胡敏酸中的芳烃基团。

为了进一步研究有机质-矿质复合体对有机污染物的吸附,本文采用无机矿物与不同含量的有机质形成有机质-矿质复合体,通过研究这些复合体对地下水中比较常见的有机污染物三氯乙烯的吸附实验,推导出有机质-矿质复合体对有机污染的吸附机理,以期能够准确预测土壤和地下水中有有机污染物的迁移规律,对土壤和地下水的有机污染防治提供依据。

1 材料与方法

1.1 模拟矿物和不同有机碳含量模拟土壤样品的制备

以分析纯高岭石(国药集团化学试剂公司)模拟次生矿物,分析纯石英(国药集团化学试剂公司)模拟原生矿物。模拟矿物中固定高岭石和石英质量比为 3:7。以化学纯腐殖酸(国药集团化学试剂公司)模拟土壤中的有机质。在模拟矿物中添加不同质量分数的腐殖酸,经过简单混合,配制成不同有机碳含量的模拟土样,编号依次为 S1 到 S7。模拟矿物和模拟土样参数见表 1。

1.2 模拟有机质-矿质复合体样品制备

配制模拟有机质-矿质复合体(Lahlou *et al.*,

表 1 模拟矿物和模拟土样参数表

Table 1 Parameters of model minerals and simulated soils

编号	$f_{oc}/\%$	高岭石:石英砂
KW1	0	3:7
KW2	0	纯高岭石
S1	0.16	3:7
S2	0.29	3:7
S3	0.58	3:7
S4	0.82	3:7
S5	1.19	3:7
S6	1.55	3:7
S7	2.29	3:7

注: f_{oc} 表示有机碳含量。

2000):分别取 0.2、0.4、0.8 g 腐殖酸(HA)放于 1 L 烧杯中,加入 400 mL 水,用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 9.0,搅拌直至腐殖酸全部溶解,然后加入 10 g 高岭石,于暗处振荡 24 h。取出离心,将沉淀反复用水悬浮离心,直至上清液看不到色度为止。真空干燥,研磨过 250 μm 筛,得到不同有机质含量的有机质-矿质复合体。测定复合体有机质含量。对实验用高岭石,采用同样的方法测定其有机质的质量分数背景值,发现其有机质的含量可忽略不计。

1.3 吸附实验方法

采用批实验吸附方法。称取吸附剂样品 4.00 g 于 20 mL 顶空瓶中,加入 40~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 区间中几个浓度的 TCE(北京化工厂生产,分析纯)溶液 19 mL(此时顶空瓶中上部空间很小),迅速压盖密封。每一 TCE 浓度梯度设置一个不加吸附剂样品的空白作为控制样以扣除挥发的影响。将顶空瓶置于空气浴振荡器中,25 $^{\circ}\text{C}$ 下以 200 r/min 振荡 48 h(吸附动力学实验表明,48 h 吸附达到平衡,张坤峰等,2009)。平衡后,以 3 500 r/min 离心 10 min,用玻璃注射器取上清液 3 mL 注入 10 mL 顶空瓶中,压盖密封。吸附达到平衡时,以空白控制样的 TCE 浓度作为液相的初始浓度,实验用三氯乙烯标准溶液(0.95 mg/mL,国家标准物质中心)绘制标准工作曲线。

有机物分析采用带有 7694E 顶空进样器和 CertiQA-QC 化学工作站的 Agilent 6820 气相色谱仪,检出限为 0.05 $\mu\text{g}/\text{L}$,使用 HP-624 色谱柱,ECD 检测器,进样口温度 160 $^{\circ}\text{C}$,色谱柱柱流量 1.0 mL/min,炉温 70 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min),检测器 ECD 温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。顶空进样器条件:样品瓶平衡温度 60 $^{\circ}\text{C}$,定量环温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 模拟矿物质的等温吸附

两种模拟矿质(KW1 和 KW2)对 TCE 有吸附作用,吸附是非线性的。Langmuir 方程能很好地模拟等温吸附线,结果见表2。高岭石的吸附量大于石英砂,与蒙脱石和硅胶(吴文伶等,2006)相比,TCE 吸附量小。影响矿物对 TCE 吸附能力和容量的因素主要有孔结构(Cheng and Reinhard, 2006)和阳离子(Aggarwal *et al.*, 2006)。本文中所用高岭石和石英砂比表面积小,亲水性强,对亲油性的TCE吸

表 2 模拟矿物质对 TCE 的等温吸附方程

Table 2 TCE sorption isotherm equations of simulated minerals

样品	Langmuir 方程	R^2	$K/$ $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_m/$ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
KW1	$y=4.083x+0.017$	0.992	0.004	60.606
KW2	$y=0.751x+0.005$	0.998	0.007	192.308

注: K 表示吸附系数, S_m 表示最大吸附量。

附能力弱,主要发生单层吸附。

2.2 模拟土壤样品的等温吸附

模拟土样的 TCE 等温吸附线用 Freundlich 等温吸附模型拟合较好,相关系数 R^2 均在 0.98 以上,拟合结果如表 3 所示。模拟土样中有机碳含量(f_{OC})的范围为 0.16%~2.29%。从表 3 可以看出, f_{OC} 为 0.16%时, Freundlich 方程中的 n 值为 0.797,和 1 偏差较大,非线性吸附现象明显。然而随着 f_{OC} 增加, n 值越来越接近于 1。可见 TCE 等温吸附线随 f_{OC} 的增大而趋向于线性吸附。模拟土样中有机质的“增溶”特征逐渐凸显出来,以分配作用为主的吸附增强,线性吸附的趋势增强。 n 值和 K_d 值的变化规律说明在有机碳含量较低时,在矿物质表面发生的吸附行为同样不能忽视。模拟土壤样品 K_d 值随 f_{OC} 的增加而增大(图 1)。

2.3 模拟有机质-矿质复合体的等温吸附

模拟有机质-矿质复合体和腐殖酸的等温吸附线都符合线性吸附模型,等温吸附方程及拟合结果见表4。与腐殖酸相比,模拟矿质(如高岭石或石英

表 3 模拟土壤样品对 TCE 的等温吸附方程

Table 3 TCE adsorption isotherm equations of simulated soils

编号	$f_{OC}/\%$	Freundlich 吸附方程	n	R^2	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	$K_{OC}/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$
S1	0.16	$y=0.797x+0.245$	0.797	0.996	0.57	355.21
S2	0.29	$y=0.805x+0.612$	0.805	0.997	1.42	490.86
S3	0.58	$y=0.834x+0.730$	0.834	0.994	2.23	384.5
S4	0.82	$y=0.899x+0.734$	0.899	0.989	3.22	392.2
S5	1.19	$y=0.864x+0.984$	0.864	0.989	4.90	411.38
S6	1.55	$y=0.899x+1.060$	0.899	0.996	7.06	455.77
S7	2.29	$y=1.031x+0.938$	1.031	0.992	10.07	439.87

注: K_d 表示有机污染物在土壤和水中的分配系数, K_{OC} 表示有机碳标准化分配系数。

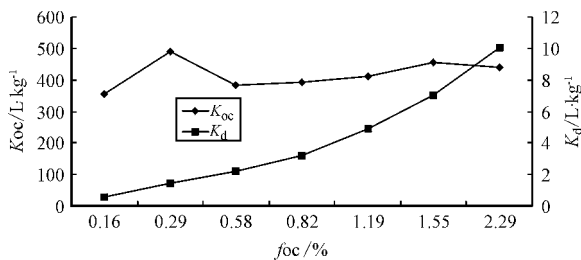


图 1 模拟土壤 K_d 、 K_{OC} 随 f_{OC} 变化关系曲线

Fig. 1 Effects of f_{OC} on K_d and on K_{OC} for TCE sorption on the simulated soils

砂)对 TCE 的吸附可以忽略。有机质-矿质复合体吸附 TCE 的 K_d 值分别为 3.90、7.29 和 13.84 L/kg, K_{OC} 值分别为 629.0、552.0 和 425.8 L/kg。从表 4 中可以看出, K_d 值随 f_{OC} 的增加而变大,而 K_{OC} 值却随 f_{OC} 的增加而减小,复合体 K_d 、 K_{OC} 随 f_{OC} 的变化关系见图 2。在模拟有机质-矿质复合体对 TCE 吸附实验中, K_d 值随有机质含量的增加而变大。模拟有机质-矿质复合体中对 TCE 的 K_{OC} 值随腐殖酸含量的增加而减小,并且与纯腐殖酸样品的 K_{OC} 值相比明显偏小。

表 4 模拟有机质-矿质复合体和腐殖酸的 TCE 等温吸附方程

Table 4 TCE sorption isotherm equations of simulated SOM-minerals and humic acid

吸附剂	等温吸附方程	R^2	$K_d/L \cdot kg^{-1}$	$K_{OC}/L \cdot kg^{-1}$	$f_{OC}/\%$
腐殖酸	$y = 939x - 21\ 279$	0.986	939	939	100
2% 腐殖酸-高岭石	$y = 3.90x + 43.85$	0.981	3.90	629.0	0.62
4% 腐殖酸-高岭石	$y = 7.29x - 4.83$	0.988	7.29	552.0	1.32
8% 腐殖酸-高岭石	$y = 13.84x + 131.12$	0.960	13.84	425.8	3.25

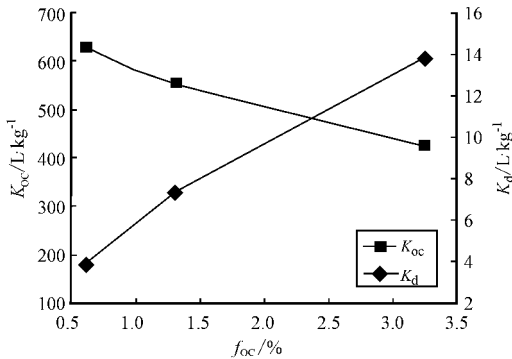
图 2 模拟有机质-矿质复合体 K_d 、 K_{OC} 随 f_{OC} 变化关系曲线

Fig. 2 Effects of f_{OC} on K_d and on K_{OC} for TCE sorption on the simulated organic-mineral complexes

2.4 模拟有机质-矿质复合体样品对三氯乙烯的吸附机理分析

有机碳标准分配系数 K_{OC} 值等于 K_d 值与有机碳含量 f_{OC} 的比值。 K_{OC} 值反映了有机质吸附性能的大小。模拟土壤样品 K_{OC} 值随 f_{OC} 的增加而增大,但模拟有机质-矿质复合体 K_{OC} 值随 f_{OC} 的增加而减小(图 1 和图 2)。这说明,模拟土壤和模拟有机质-矿质复合体中,有机质形态存在差别,有机质形态的不同影响其吸附性质。

矿物表面吸附 SOM 主要有以下 6 种作用力:配位交换、阳离子桥键、阴离子交换、阳离子交换、范德华引力和疏水作用(Feng *et al.*, 2005)。作用力对吸附 SOM 的贡献会因矿物种类、SOM 化学组成以及背景溶液性质的不同而改变。高岭石表面活性较强的吸附位(如表面羟基、结构边缘的断键)通过配位交换(Tombacz *et al.*, 2004)、阳离子桥键(Chorover and Amistadi, 2001)等方式选择性吸附腐殖酸中的脂肪性组分,直至表面活性吸附点位被完全占据。Wang 和 Xing(2005)在研究高岭石和蒙脱土对腐殖酸溶液的吸附时发现,这两种矿物质更倾向于吸附胡敏酸中的脂肪性组分,而胡敏酸中的芳香性组分则更多留在溶液当中,与芳香性胡敏酸相

比,脂肪性胡敏酸的疏水性更强,对 TCE 等疏水性有机污染物有更强的吸附能力。复合体中有机质并不是均匀覆盖在矿物质表面,而是不规则地分布在矿物表面的吸附点位上(Kahle *et al.*, 2002; Kleber *et al.*, 2007)。

随着复合体中有机质含量的增加,矿物质比表面积变化不大,而矿物质吸附点位上的有机质厚度却增加了,即有机质形成多层结构(Kaiser and Guggenberger, 2003; Wang and Xing, 2005)。当土壤中有有机质与矿物质结合形成有机质-矿质复合体后,有机质进一步聚合,形成缩聚体,缩聚体中含有大量孔隙结构,孔隙结构是吸附有机污染物的重要因素之一。然而,随着复合体中有机质含量的增加,缩聚体聚合更加紧密,引起复合体内部孔径变小,从而影响有机污染物在复合体有机质孔隙内的吸附(Chenu and Plante, 2006; McCarthy *et al.*, 2008)。这样,吸附在矿物表面的腐殖酸呈现一个多层的网状结构。有机质含量不同,网状结构的孔隙度不同。因此,在矿物质相同的前提下,有机质含量较低的复合体会由于有机质的孔隙度较大而对 TCE 有较强的吸附性能, K_{OC} 值较大而 K_d 较小。相反,在有机质含量较高时,复合体会由于有机质孔隙度较小而对 TCE 吸附能力小, K_{OC} 值较小而 K_d 较大,图 3 为有机质-矿质复合体形成过程示意图。

在复合体形成之前,无机矿物和有机质分别独立存在,如图 3a 表示。此时有机质碳链比较伸展,内部孔隙度也较大,对于有机污染物的吸附的 K_d 和 K_{OC} 都较大。随着复合体的形成,有机质在无机矿物中为吸附能较高的点位吸附。有机质碳链吸附能力强的官能团与无机矿物发生吸附,有机质碳链发生卷曲,压缩作用,使得有机质内部孔隙度变小。随着有机质吸附量的增加,复合体内层有机质被进一步的压缩,孔隙度变得更小,如图 3b 所示。此时有机质孔隙度比有机质碳链伸展时的孔隙度要小得多,对 TCE 的吸附作用表现为 K_d 随有机质含量的增加而增加, K_{OC} 随有机质含量的增加而减小。

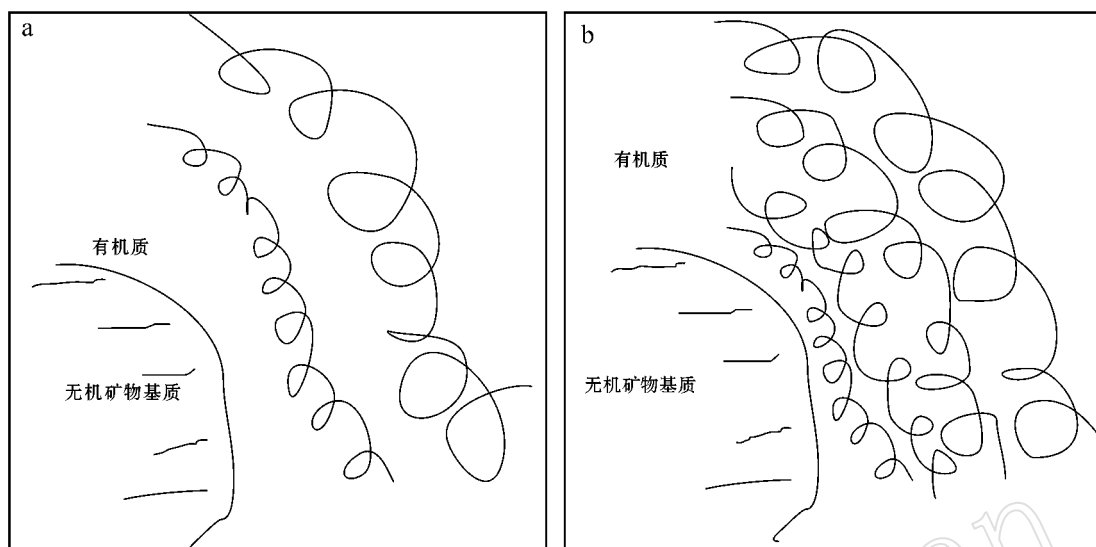


图 3 有机质-矿质复合体形成示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the formation of organo-mineral complexes

3 结论

(1) 土壤矿物组分对 TCE 等温吸附式为 Langmuir 等温吸附, 有最大吸附量;

(2) 土壤中有有机质与无机矿物是以有机质-矿质复合体形式存在, 有机质与矿质的相互作用影响了有机质的吸附性能, 有机质-矿质复合体对 TCE 吸附, K_d 值随腐殖酸含量的增加而变大, 而 K_{OC} 值随腐殖酸含量的增加而减小;

(3) 有机质-矿质复合体中, 复合体中有有机质并不是均匀覆盖在矿物质表面, 而是不规则地分布在矿物表面的高能吸附点位上;

(4) 随着有机质-矿质复合体的形成, 有机质碳链发生卷曲, 压缩作用, 使得有机质内部孔隙度变小, 随着有机质吸附量的增加, 复合体中内层有机质被进一步的压缩, 孔隙度变得更小。

References

Aggarwal V, Li H, Boyd S A, *et al.* 2006. Enhanced sorption of trichloroethene by smectite clay exchanged with Cs^+ [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(3): 894~899.

Cheng H and Reinhard M. 2006. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(24): 7 694 ~ 7 701.

Chenu C and Plante A F. 2006. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the 'primary organo-mineral complex' [J]. *European Journal of Soil Science*, 57(4): 596~607.

Chorover J and Amistadi M K. 2001. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1): 95~109.

Feng Xiaojuan, Simpson A J and Simpson M J. 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces [J]. *Organic Geochemistry*, 36(11): 1 553~1 566.

Kahle M, Kleber M and Jahn R. 2002. Carbon storage in loess derived surface soils from Central Germany: Influence of mineral phase variables [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 165(2): 141~149.

Kaiser K and Guggenberger G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter [J]. *European Journal of Soil Science*, 54(2): 219~236.

Kleber M, Sollins P and Sutton R. 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces [J]. *Biogeochemistry*, 85(1): 9~24.

Lahlou M, Harms H, Springael D, *et al.* 2000. Influence of soil components on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbon degrading bacteria through saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(17): 3 649~3 656.

Lin C J and Lo S L. 2005. Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system [J]. *Water Research*, 39(6): 1 037~1 046.

Liu Mingzhu, Chen Honghan, Hu Liqin, *et al.* 2006. Modeling of transformation and transportation of PCE and TCE by biodegradation in shallow groundwater [J]. *Earth Science Frontiers*, 13(1): 155~159 (in Chinese with English abstract).

- McCarthy J F , Ilavsky J , Jastrow J D , *et al.* 2008. Protection of organic carbon in soil microaggregates via restructuring of aggregate porosity and filling of pores with accumulating organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 72(19) : 4 725~4 744.
- Pascale Besse-Hoggan , Tatiana Alekseeva and Martine Sancelme. 2009. Atrazine biodegradation modulated by clays and clay/humic acid complexes[J]. *Environmental Pollution* , 157 : 2 837~2 844.
- Ruffino B and Zanetti M. 2009. Adsorption study of several hydrophobic organic contaminants on an aquifer materia[J]. *American Journal of Environmental Sciences* , 508~516.
- Tombacz E , Libor Z , Illes E , *et al.* 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[J]. *Organic Geochemistry* , 35(3) : 257~267.
- Wang K J and Xing B S. 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay mineral[J]. *Journal of Environmental Quality* , 34(1) : 342~349.
- Wu Wenling and Sun Hongwen. 2006. Sorption characteristics of trichloroethylene on model sorbents[J]. *Ecology and Environment* , 15(02) : 207~211(in Chinese with English abstract).
- Zhang Dazheng , Chen Honghan , Li Haiming , *et al.* 2002. Halogenated hydrocarbon contaminants in shallow groundwater[J]. *Geology in China* , 29(03) : 326~329(in Chinese with English abstract).
- Zhang Kunfeng , He Jiangtao , Liu Mingliang , *et al.* 2009. The effects of different contents of organic carbon on the adsorption of trichlorinated hydrocarbon in soil[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 28(06) : 649~652(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 刘明柱, 陈鸿汉, 胡丽琴, 等. 2006. 生物降解作用下地下水中 TCE、PCE 迁移转化的数值模拟研究[J]. *地学前缘* , (01) : 155~159.
- 吴文伶, 孙红文. 2006. 三氯乙烯在模型吸附剂上的吸附特性[J]. *生态环境* , 15(02) : 207~211.
- 张达政, 陈鸿汉, 李海明, 等. 2002. 浅层地下水卤代烃污染初步研究[J]. *中国地质* , 29(03) : 326~329.
- 张坤峰, 何江涛, 刘明亮, 等. 2009. 土壤中有机碳含量对三氯乙烯的吸附影响实验[J]. *岩石矿物学杂志* , 28(06) : 649~652.