

菲和 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附及其交互影响

钟金魁¹, 赵保卫^{1,2*}, 朱 琨¹, 马锋锋¹, 杨建月¹, 冉婧媛¹, Obemah David Nartey¹

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070 ; 2. 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 兰州 730070)

摘 要 采用批平衡法,研究了菲和 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附及其交互影响。结果表明,菲和 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附动力学曲线较好符合一级动力学方程,菲在黑垆土上的吸附主要通过分配作用,其吸附等温曲线符合线性 Henry 方程, Cu^{2+} 的存在抑制菲在黑垆土上的吸附,而 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附主要通过表面吸附和专性吸附作用,其吸附等温曲线符合 Freundlich 方程,菲的存在促进了 Cu^{2+} 的吸附,对菲和 Cu^{2+} 来说, pH 均是影响黑垆土吸附的主要因素,黑垆土对 Cu^{2+} 的吸附量随着土壤溶液 pH 值的增加而增加,而对菲的吸附量随着 pH 增加而降低。

关键词 黑垆土;菲; Cu^{2+} ; 吸附;交互影响; pH 值

中图分类号 X53 **文献标志码** A **文章编号** 1672-2043(2011)10-1985-06

The Interaction Between Phenanthrene and Cu^{2+} Sorption on Dark Loessial Soil

ZHONG Jin-kui¹, ZHAO Bao-wei^{1,2*}, ZHU Kun¹, MA Feng-feng¹, YANG Jian-yue¹, RAN Jing-yuan¹, Obemah David Nartey¹

(1.School of Environmental & Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2.Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization, Ministry of Education, Lanzhou 730070, China)

Abstract The Interaction between phenanthrene (PHE) and Cu^{2+} sorption on dark loessial soil had been investigated using batch equilibrium sorption experimental method. The dynamics of the experimental results showed that the kinetic curves of both PHE and Cu^{2+} sorption on the dark loessial soils could be well described as pseudo-first-order kinetic equation. The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) on soil usually follows Henry linear isotherm, which was also observed for the sorption of PHE on the soil used in the study in the absence or in the presence of Cu^{2+} . This suggests the dominant mechanism of PHE sorption on dark loessial soil was partition. The presence of Cu^{2+} in dark loessial soil impedes PHE sorption on dark loessial soil. Whereas Cu^{2+} sorption isotherm best fits Freundlich empirical equation with or without PHE in dark loessial soil, which means the dominant mechanisms of Cu^{2+} sorption on the dark loessial soil were surface sorption and specific sorption. The presence of PHE impetused Cu^{2+} sorption on dark loessial soil. For the effects of pH value on sorption, experimental data obtained indicates that pH was a critical influencing factor for PHE and Cu^{2+} sorption on dark loessial soil. The amount of Cu^{2+} adsorbed on the dark loessial soil increased with increase in pH value. In contrast, the PHE adsorptive capacity decreased with an increase in pH value of the solution.

Keywords dark loessial soil; phenanthrene; copper ion; sorption; interaction; pH value

进入土壤环境的污染物往往以有机和无机混合物的形式存在^[1]。美国 25% 以上的污染场地含有 2 种以上污染物, 41% 以上的场地含有 3 种以上污染物^[2]。波兰西里西亚地区炼焦厂附近的土壤中含有较高浓度的多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,

PAHs) 和 Zn、Pb、Cd^[3]。由此可见,在自然界中,绝对意义上的单一污染是不存在的,污染多具有伴生性和综合性,即多种污染物形成的复合污染。在各种类型的土壤复合污染中,重金属-有机复合污染是一种普遍的现象,而多环芳烃和重金属复合污染又更为常见。研究发现,非离子有机污染物 (Non-ionic Organic Pollutants, NOCs) 主要与土壤有机质 (Soil Organic Matter, SOM) 发生作用,重金属阳离子也能与土壤中的有机分子配位^[4-5]。这样,重金属和有机物在土壤中可能发生交互影响,这种交互影响对重金属和有机物在土壤中的迁移、转化和归趋产生重要的影响,但目

收稿日期 2011-01-17

基金项目 国家自然科学基金项目 (20577018); 长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT0966); 甘肃省自然科学基金计划项目 (1010RJZA068, 1010RJZA070)

作者简介 钟金魁 (1968—), 男, 甘肃古浪人, 博士研究生, 副教授, 主要从事污染土壤修复。E-mail: zhongjk@mail.lzjtu.cn

* 通讯作者 赵保卫 E-mail: baoweizhao@mail.lzjtu.cn

前,有关重金属与多环芳烃在土壤中,尤其在黑垆土中的交互影响行为的研究鲜见报道。因此,研究重金属和有机物在土壤中吸附的交互作用,对于了解重金属和有机物在土壤中的存在形态、迁移转化以及复合污染土壤的修复都具有重要意义。

本文以甘肃黑垆土为基础,采用批平衡法研究菲(PHE)和 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附动力学、等温吸附曲线、pH 对黑垆土吸附 PHE 和 Cu^{2+} 的影响及 PHE 和 Cu^{2+} 在黑垆土上的交互影响,以期揭示土壤中重金属和有机物的交互作用规律,为重金属-有机复合污染土壤的修复提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

黑垆土样采自兰州交通大学后山(0~20 cm)未受污染土壤,土壤类型为粉黏壤土。去除碎石、败叶等杂物,经风干、研磨、过 60 目尼龙筛,于室温下保存备用。所选土壤有机碳含量(f_{c})为 0.6%,pH 8.14,砂粒 18.65%,粉粒 52.85%,黏粒 28.50%,阳离子交换容量(CEC) $3.10 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

PHE(分析纯,Aldrich Chemical Co.,Japan),分子量 $178.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,25 °C 时,水中的溶解度 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg K_{\text{ow}}$ 4.46;硝酸铜(分析纯,天津市光复精细化工研究所)。

752 型紫外分光光度计;SHZ-82 气浴恒温振荡器;Anke TDL80-2B 离心机;ORION-828 型酸度计。

1.2 批平衡吸附试验

PHE 或 Cu^{2+} 吸附实验在 50 mL 碘量瓶中进行。称取土样 1 g 于碘量瓶中,然后采用批量平衡法,研究不同反应时间、污染物浓度、pH 条件下,黑垆土对 PHE 和 Cu^{2+} 的吸附作用。在下列试验中,背景电解质 NaCl 的浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。具体条件设置如下:

(1) 吸附动力学实验 PHE 吸附时间设为 5、10、15、20、25、30、40、60、120、180、240 min,加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PHE 20 mL; Cu^{2+} 吸附时间设为 60、90、120、180、240、300、360 min,加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 20 mL。

(2) 等温吸附实验 PHE 单独吸附实验加入浓度为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PHE 20 mL; Cu^{2+} 单独吸附实验加入浓度为 50、110、120、130、140、150、170、180、200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 20 mL; Cu^{2+} 对 PHE 吸附影响实验先加入浓度为 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、2.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PHE 溶液 10 mL,然后加入 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液 10 mL;PHE 对 Cu^{2+} 吸附影响实

验先加入 100、200、220、240、260、280、300、340、360、400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液 10 mL,然后加入 10 mL $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PHE 溶液。

(3) pH 对吸附影响实验 PHE 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,加入量均为 20 mL,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液调节 pH 值分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10。

以上实验最终加入溶液体积均为 20 mL,温度为 25 °C,振荡器转速为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,振荡时间除动力学实验外,PHE 为 2 h, Cu^{2+} 为 4 h,使其达到平衡状态,然后将悬浮液转入 15 mL 的离心管中,以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min,取适量上清液分析 PHE 或 Cu^{2+} 的浓度。为消除土壤溶出物质(如溶出有机质 Dissolved Organic Matter,DOM)背景吸收对 PHE 测定的干扰,同时以不含 PHE 和 Cu^{2+} 的土壤做空白对照实验。

1.3 PHE 和 Cu^{2+} 的分析

1.3.1 PHE 的分析

按文献[6]进行:取 5.0 mL 上清液于 25 mL 比色管中,加甲醇 10 mL,然后用蒸馏水稀释至刻度,静置片刻后用紫外-可见分光光度计测定,检测波长为 248 nm。计算时,测定样品溶液的吸光度减去空白样溶液的吸光度以扣除土壤中溶出物质(如 DOM)对吸光度的影响。

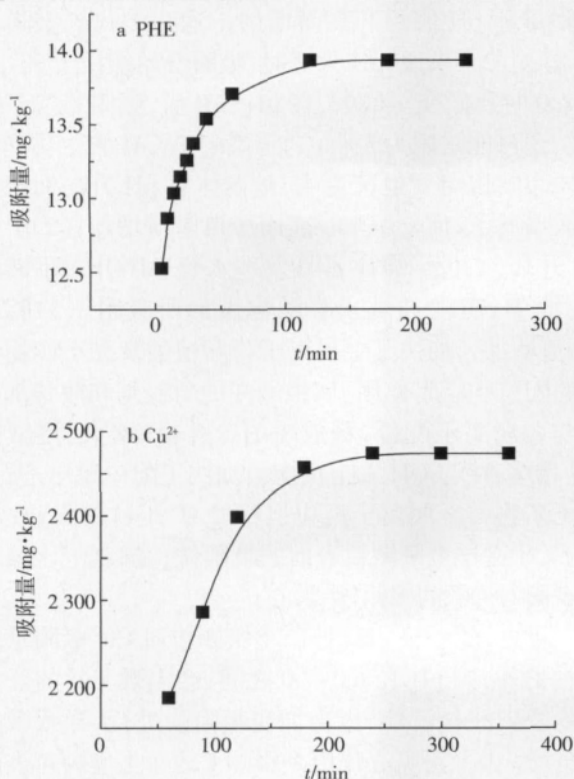
1.3.2 Cu^{2+} 的分析

取 5 mL 含 Cu^{2+} 的上清液于 50 mL 比色管中,用去离子水稀释至约 25 mL 刻度处,然后依次加入 0.5 mL 50% 的酒石酸钾钠、2.5 mL 1:5 的氨水、0.5 mL 0.25% 的淀粉溶液、2.5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液,加入每种溶液后摇匀,最后用去离子水稀释至 50 mL 刻度处,静置片刻后用紫外分光光度计测定,检测波长为 420 nm。计算时,测定样品溶液的吸光度减去空白样溶液的吸光度以扣除土壤中溶出物质的背景吸收对吸光度的影响。

2 结果与讨论

2.1 黑垆土对 PHE 和 Cu^{2+} 的吸附动力学

图 1a 是黑垆土对 PHE 的吸附量随时间变化曲线。结果表明,开始阶段吸附很快,在 60 min 时吸附量即达到很高值 $13.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在随后的 120 min 内,很快达到吸附平衡,随着浓度梯度的减小,吸附过程趋于平稳。因此,将 120 min 确定为 PHE 的吸附平衡时间。图 1b 表明, Cu^{2+} 的吸附量与吸附时间的函数关系。吸附开始阶段(0~180 min),黑垆土对 Cu^{2+} 的吸

图1 PHE/ Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附动力学曲线Figure 1 Sorption kinetic curves of PHE/ Cu^{2+} on dark loessial soils

附量迅速增加,此后(180~240 min), Cu^{2+} 吸附量增加幅度变小,240 min后, Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附量基本保持不变,并趋于平衡,据此将240 min确定为 Cu^{2+} 在黑垆土上的最佳吸附平衡时间。

PHE和 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附平衡时间均较短,说明黑垆土对这2种性质不同的物质均有亲和性。对PHE和 Cu^{2+} 在土壤上的吸附动力学过程分别使用Elovich方程、一级动力学方程和双常数方程等进行拟合发现,一级动力学方程能较好地拟合PHE和 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附过程(表1)。其中 Cu^{2+} 的吸附动力学方程与Covelo等^[7]研究的结果一致。

2.2 黑垆土对PHE和 Cu^{2+} 的等温吸附曲线

2.2.1 黑垆土对PHE的等温吸附

黑垆土对PHE的等温吸附曲线如图2a和表2

所示。等温吸附曲线分别用Henry线性方程和Freundlich非线性经验方程进行拟合发现,黑垆土对PHE的吸附较好符合线性Henry吸附方程和Freundlich非线性吸附方程,相关系数 R^2 分别为0.9918和0.9922。可以认为非离子有机物PHE主要通过分配作用进入黑垆土中的土壤有机质(SOM),溶质在土/水之间的分配系数 $K_d (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的表达式如下:

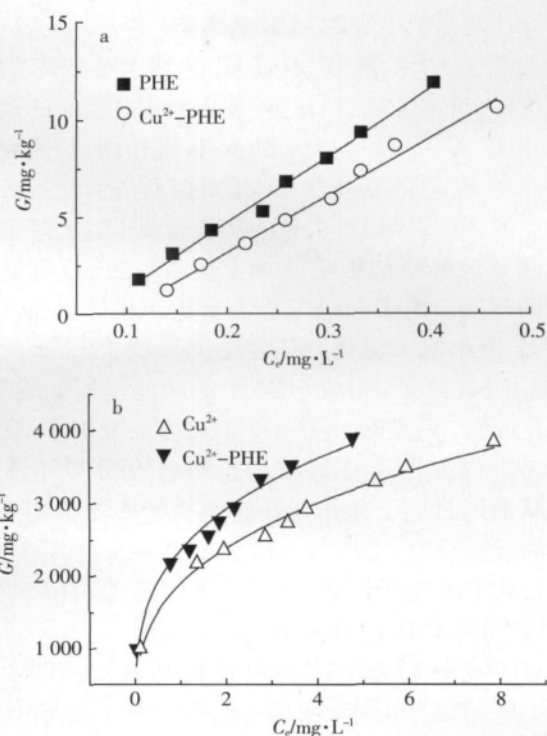
$$K_d = G/c_e \quad (1)$$

式中 G 是PHE在黑垆土上的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_e 是PHE在溶液中的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本研究中,PHE在黑垆土上的吸附分配系数为 $34.44 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

分配系数也可以用下式表示:

$$K_{oc} = K_d/f_{oc} \quad (2)$$

式中 K_{oc} 是有机碳标化分配系数($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$), K_{oc} 越大,意味着每单位土壤有机质对PHE的吸附量越大。黑

图2 黑垆土对PHE/ Cu^{2+} 的吸附等温线Figure 2 Sorption isotherms of PHE/ Cu^{2+} on the dark loessial soils表1 黑垆土对PHE/ Cu^{2+} 的吸附动力学参数Table 1 Kinetic parameters for sorption of PHE/ Cu^{2+} on dark loessial soils

样品	Elovich 方程 $G=a+b \ln t$			一级动力学方程 $\ln (1-G/G_m)=a+bt$			双常数方程 $\ln G=a+b \ln t$		
	a	b	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
Cu^{2+}	2.231 6	0.161 3	0.839 5	-0.973 1	-1.130 1	0.981 9	0.080 5	0.067 0	0.826 4
PHE	12.014 6	0.382 0	0.956 1	-2.158 7	-0.035 6	0.993 9	2.492 0	0.028 3	0.949 9

注 a 、 b 为常数, R^2 为决定系数, t 为时间 (min), G 为 t 时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), G_m 为最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

表 2 用 Henry 和 Freundlich 模型对 PHE/ Cu^{2+} 在黑垆土上吸附数据的拟合结果

Table 2 Results of Henry and Freundlich model fits to sorption data of PHE/ Cu^{2+} on the dark loessial soils

土样	Henry 模型 $G = kc_e + b$			Freundlich 模型 $G = G^0 c_e^{1/n}$		
	k	b	R^2	G_0	$1/n$	R^2
PHE	34.44	-2.16	0.991 8	41.75	1.37	0.992 2
Cu^{2+} -PHE	29.76	-2.79	0.986 9	34.20	1.45	0.969 1
Cu^{2+}	0.329 3	1.514	0.896 6	1.893	0.332 3	0.988 7
PHE- Cu^{2+}	0.562 5	1.568	0.880 6	2.359	0.307 7	0.973 7

垆土的 K_{oc} 计算值为 $5\,740\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2.2 黑垆土对 Cu^{2+} 的等温吸附

如图 2b 和表 2 所示,黑垆土对 Cu^{2+} 的吸附可用 Freundlich 方程进行很好的描述,相关系数 R^2 为 0.988 7, $1/n=0.332\,3$, $G^0=1.893\,3$ 。

2.3 pH 对黑垆土吸附 PHE 和 Cu^{2+} 的影响

2.3.1 pH 对黑垆土吸附 PHE 的影响

如图 3a 所示,随着 pH 降低,黑垆土对 PHE 的吸附量增加。许多文献中对这种现象归于腐殖质的疏水作用、PHE 与无机矿物表面的 π -H 键作用、与黑炭之间的作用、溶质的共面性或 pH 对溶质的活性系数的影响。但 Zhu 等^[8]经过大量的实验验证了以上理论都不能满意地解释 PHE 在土壤上的吸附随 pH 降低而增加的现象,他认为 PHE 作为 π 电子供体,而土壤 SOM 作为 π 电子受体,二者之间形成了 π - π 配合物,随着 pH 降低,土壤 SOM 上的功能基团如醌基、质子化芳胺、N-杂环、带有 2 个或多个吸电子基团,如羰基和羧基的芳环等作为 π 电子受体发生质子化,从而通过质子化作用在腐殖质上增加了接受 π 电子的吸附位点,受体与供体之间的 π - π 作用增强,从而有利于 π 电子供体的吸附。所以随着 pH 值的降低,黑垆土对 PHE 的吸附能力增强。

对于这种现象的另一种可能机理是 DOM 对 PHE 的吸附能力远强于固态有机质^[9],随着溶液 pH 增加,更多 DOM 溶解进入溶液,引起土壤有机质含量降低,疏水作用减小,对 PAHs 的吸附作用降低。此外,溶液 pH 的改变,引起土壤的其他组成和结构也发生改变,从而影响土壤对菲的吸附。总之,pH 值是影响土壤吸附多环芳烃的一个重要因素,本研究中所得现象可能是各种因素作用结果的综合反映。

2.3.2 pH 对黑垆土吸附 Cu^{2+} 的影响

实验结果表明,土壤溶液 pH 值对黑垆土吸附重金属 Cu^{2+} 的影响较大。从图 3b 可知,黑垆土对 Cu^{2+} 的

吸附量随 pH 值的升高而增加,这与王代长报道一致^[10]。对 Cu^{2+} 来说,pH 为 2 时,吸附开始缓缓上升,pH 为 6.0 时突然变至最大,在 pH>7.0 后,吸附量趋于稳定。这可能是因为^[11-12]:(1) 土壤中 Fe、Al 氧化物和有机质主要以可变电荷为主,随着体系 pH 升高而相应释放出质子,使土壤颗粒表面净负电荷增加;(2) 溶液 pH 升高,二价金属离子易发生水解, $\text{M}(\text{OH})^+$ 不断增加,而 $\text{M}(\text{OH})^+$ 易被土壤颗粒表面所吸附;(3) 随着 pH 值增加,加快了金属离子与腐植酸及黏土矿物表面的配位和吸附作用。腐植酸中的酚羟基和羧基都可以与金属离子配位,释放出 H^+ ,当 pH 增大,溶液中 OH^- 增多, H^+ 与 OH^- 发生反应,加快了配位反应进行,黏土矿物与金属离子反应也释放 H^+ ;(4) 在低 pH 条件下, H^+ 占据土壤颗粒表面的吸附位,抑制了土壤颗粒表面对 Cu^{2+} 的吸附。

可见,随土壤 pH 升高,土壤颗粒对 Cu^{2+} 吸附量增加。另外,当 pH 在 6.0~7.0 之间,会出现 Cu^{2+} 的氢氧化物及碳酸盐沉淀,也会加快吸附的进行,导致吸附量急增。由此可见,pH 值是影响 Cu^{2+} 在土壤颗粒表面吸附的重要因素, Cu^{2+} 吸附量总体上随 pH 值的增大而增加。也就是说,在中性及碱性土壤中,有毒有害重金属离子容易被土壤颗粒表面所吸附,因而对植物的

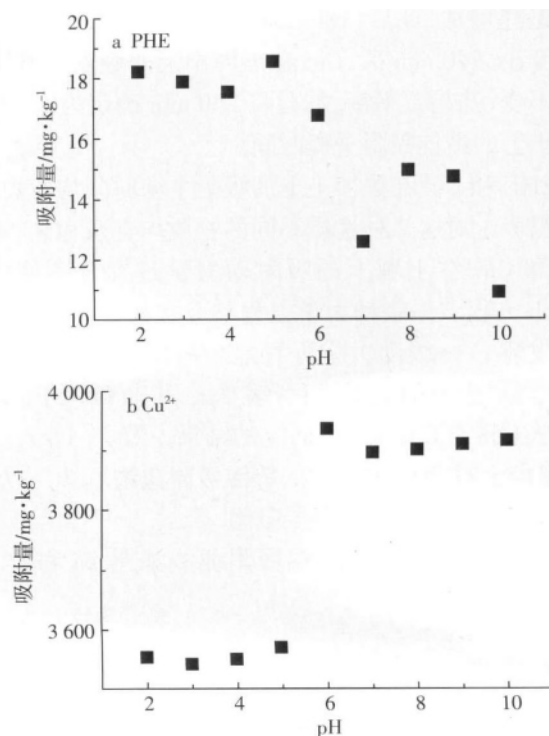


图 3 pH 值对黑垆土吸附 PHE/ Cu^{2+} 的影响
Figure 3 Effects of pH on PHE/ Cu^{2+} sorption on the dark loessial soils

毒害性相对降低。

2.4 PHE 和 Cu^{2+} 在黑垆土上吸附的交互影响

2.4.1 Cu^{2+} 存在下黑垆土对 PHE 的吸附

如图 2a 和表 2 所示,黑垆土对 PHE 的线性等温吸附较 Freundlich 非线性等温吸附拟合更好,相关系数 R^2 分别为 0.986 9 和 0.969 1,表明 PHE 进入含有 Cu^{2+} 黑垆土中的主要作用机理仍然为分配作用。这一点与高彦征等^[13]报道结果一致。

土壤对 PHE 的线性吸附模型的回归参数如表 2 所示。含有重金属 Cu^{2+} 的黑垆土对 PHE 的吸附分配系数 (K) 比不含重金属的 K_d 值低。如, K_d' 是 $29.76 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于不含 Cu^{2+} 黑垆土的 13.59%。这一点与高彦征等^[13] 的相反,而与初亚飞等^[14] 的报道一致。很明显, Cu^{2+} 的存在抑制了土壤对 PHE 的吸附,存在显著性差异 (Origin8.0, 成对数据 t -检验, $P < 0.05$)。Murphy 等^[15] 报道了腐植酸在低离子强度下容易形成开环或链式结构,这种结构对疏水性有机物有较高的吸附能力。相反,高浓度的金属阳离子使腐植酸以卷曲结构存在,导致对疏水性有机物吸附能力的降低。Luo 等^[16] 指出金属阳离子易于影响土壤对 PHE 的吸附。金属阳离子能够与有机质功能基团,如羧基、酚羟基键合,这样极大降低了有机质功能基团之间的排斥作用,导致形成更紧密或更卷曲的聚合体结构。该结构内部是疏水性的,外部由亲水性的和离子化基团构成,这就使得水-土界面更具亲水性,更易吸附水分子而不是 PHE,从而减少土壤对 PHE 的吸附^[17]。在低离子强度下,当 Cu^{2+} 与土壤 DOM 上的负价官能团结合,减小了负离子间的电荷斥力,DOM 分子发生卷曲而缩小,使得原本较为疏松的结构受到压缩而趋向致密,此类结构会降低 PAHs 与 DOM 的结合几率。

另外, Cu^{2+} 会造成 DOM 分子的双电层压缩或者使得 DOM 间相互作用而聚集成更大的聚集体而产生空间位阻作用而限制了其与 PAHs 的结合^[9]。俞晟等^[18] 认为在水土比为 10 的情况下,溶液中 Cu^{2+} 最外层轨道全空 ($3d^9 4s^0 4p^0$), 处于稳定状态,易获得电子,成为电子受体,当有提供电子的物质存在时 (PHE 的 π 电子), 则可形成电子供受体关系,原子 (分子) 轨道发生重叠,形成 Cu^{2+} -PHE 配合物。同时,化学吸附必然伴随着物理吸附,如范德华力、氢键等作用力。由于这些作用力的存在,使吸附于黑垆土上的部分 PHE 迁移到土壤溶液中。

2.4.2 PHE 对黑垆土吸附 Cu^{2+} 的影响

如图 2b 和表 2 所示, PHE 存在下黑垆土对 Cu^{2+}

的吸附符合 Freundlich 方程, 相关系数 R^2 为 0.973 7, $1/n=0.307 7$, $G^0=2.358 7$ 。在该条件下, PHE 促进了黑垆土对 Cu^{2+} 的吸附, 具有显著性差异 (Origin8.0, 成对数据 t -检验, $P < 0.01$)。

重金属离子在土壤表面的吸附机理很多, 如通过静电作用直接吸附在土壤负电荷表面, 或通过离子交换作用吸附在土壤表面。同时, 由于土壤中还存在大量的 Al、Fe、Mn 氧化物、有机质和负电荷层状铝硅酸盐黏土矿物, 其表面含有大量的羟基、羧基、氨基等功能基团, 这些基团带有随 pH 变化的可变电荷, 重金属离子可以跟羟基和羧基中的 H 进行交换, 释放 H^+ , 并形成稳定的内层配合物吸附在土壤表面^[19]。另外, 土壤 pH 值也是决定土壤吸附重金属能力大小的重要参数。黑垆土的 pH 为 8.14, 在该 pH 值时, 弱酸性的羧基、酚羟基等游离官能团增加, 使土壤有机质, 如腐植酸 (HA) 分子表面静电斥力增加, 逐渐由团聚状态转变成网状结构^[14], 表面和内部均可结合一定的金属离子。可以想象, 在这种碱性土壤中, 大部分 HA 以网状结构存在, HA 与金属离子结合后形成难溶的絮状物质, 使土壤既保持了有机碳和养分, 又吸持了有毒重金属离子。与对照相比, PHE 的存在促进了黑垆土对 Cu^{2+} 的吸附。可能是 PHE 与土壤溶液中的可溶性有机质 (DOM) 中的羧基、羧基、羟基等形成氢键, 其骨架中的芳香环可能会与 PHE 中的平面苯环 π 电子重叠形成 π - π 共轭键。随 Cu^{2+} 在土壤上吸附量的增加, 土壤溶液的 pH 逐渐降低, 导致 DOM 质子化程度提高, 从而通过 π - π 作用, 土壤中的 PHE 吸附更多的 DOM。土壤与 DOM 结合后, 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, 这些功能基团, 可以与 Cu^{2+} 通过配位和螯合作用, 形成有机金属配合物, 这就使得土水界面更具有亲水性, 更易吸附 Cu^{2+} ^[17,20]。

3 结论

(1) PHE 和 Cu^{2+} 在黑垆土上的吸附都有快速和慢速两个阶段, 二者的吸附动力学均可用一级动力学方程进行很好的描述。

(2) Cu^{2+} 存在与否, 黑垆土对 PHE 吸附的主要作用机理均为分配作用, 吸附规律符合 Henry 方程。 Cu^{2+} 的存在, 对 PHE 的吸附有抑制作用。

(3) PHE 存在与否, 黑垆土对 Cu^{2+} 的吸附可用 Freundlich 经验方程进行描述。PHE 的存在, 促进了黑垆土对 Cu^{2+} 的吸附。

(4) pH 对 PHE 和 Cu^{2+} 的吸附均有重要影响。随着 pH 值增加, 黑垆土对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增大, 当 pH 为 6 时, 吸附量急剧增大, 当 pH>7 以后, Cu^{2+} 的吸附量基本保持稳定; 与此相反, 随 pH 值增加, 黑垆土对 PHE 的吸附量逐渐下降。

参考文献:

- [1] Khodadoust A P, Reddy K R, Maturi K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117 (1): 15–24.
- [2] Ehsan S. Simultaneous mobilization of polychlorinated biphenyl compounds and heavy metals from a field contaminated soil[D]. *Montreal: Mcmill University*, 2006.
- [3] Hakimpour M. Development of a hybrid electrokinetic system for the simultaneous removal of heavy metals and PAHs from clayey soil[D]. *Quebec: Concordia University*, 2001.
- [4] Zhang M K, Ke Z X. Copper and zinc enrichment in different size fractions of organic matter from polluted soils[J]. *Pedosphere*, 2004, 14 (1): 27–36.
- [5] Gao Y, Zhu L. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 55 (9): 1169–1178.
- [6] 陈宝梁, 朱利中, 陶 澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土壤界面间吸附行为的影响[J]. *环境科学学报*, 2003, 23 (1): 1–5.
CHEN Bao-liang, ZHU Li-zhong, TAO Shu. Effect of nonionic surfactant on sorption behavior of phenanthrene on interface between soil and water[J]. *Acta Science Circumstance*, 2003, 23 (1): 1–5.
- [7] Covelo E, Andrade M, Vega F. Heavy metal adsorption by humic umbriols: Selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280 (1): 1–8.
- [8] Zhu D, Hyun S, Pignatello J J, et al. Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (16): 4361–4368.
- [9] 吴济舟, 张稚妍, 孙红文. 无机离子对芘与天然溶解性有机质结合系数的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29 (6): 1004–1009.
WU Ji-zhou, ZHANG Zhi-yan, SUN Hong-wen. Impact of inorganic ions on the binding constant of pyrene with natural dissolved organic matter[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29 (6): 1004–1009.
- [10] 王代长, 孙志成, 蒋 新, 等. 酸性条件下可变电荷土壤对铜吸附动力学特征[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28 (2): 275–279.
WANG Dai-zhang, SUN Zhi-cheng, JIANG Xin, et al. Kinetics of Cu adsorption by selected variable charge soils under acidic conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 (2): 275–279.
- [11] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 土壤 pH、有机质和含水氧化物对铜、铅竞争吸附的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26 (2): 510–515.
LIN Da-song, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Effects of pH, organic matter and hydrous oxides on competitive adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26 (2): 510–515.
- [12] 虞锁富. 土壤对重金属离子的竞争吸附[J]. *土壤学报*, 1991, 28 (1): 50–57.
YU Suo-fu. Competitive adsorption of heavy metals by soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28 (1): 50–57.
- [13] 高彦征, 熊 巍, 凌婉婷, 等. 重金属污染的长春水田黑土对菲的吸附作用[J]. *中国环境科学*, 2006, 9 (2): 161–165.
GAO Yan-zheng, XIONG Wei, LING Wan-ting, et al. The sorption of phenanthrene by heavy metal-contaminated Changchun water field black soils[J]. *China Environmental Science*, 2006, 9 (2): 161–165.
- [14] 初亚飞, 谢吉民, 刘 军, 等. 铜与农药氟戊菊酯及莠去津在果园土壤中的交互吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28 (10): 2064–2068.
CHU Ya-fei, XIE Ji-min, LIU Jun, et al. Interaction adsorption of copper ions with pesticides fenvalerate and atazine in orchard soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 (10): 2064–2068.
- [15] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, et al. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28 (7): 1291–1299.
- [16] Luo L, Zhang S, Ma Y, et al. Facilitating effects of metal cations on phenanthrene sorption in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (7): 2414–2419.
- [17] 唐东民, 伍 钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对芘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 Science Circumstance*, 2010, 30 (4): 814–819.
- [18] 俞 晟, 邹 鹏, 肖 琳, 等. 4 种金属离子对高岭土胶体上芘分布的影响[J]. *中国环境科学*, 2009, 29 (12): 1306–1311.
YU Sheng, ZOU Peng, XIAO Lin, et al. Effect of adding four metal ions on distribution of anthracene on kaolin colloid[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29 (12): 1306–1311.
- [19] Heidmann I, Christl I, Leu C, et al. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: Experiments and modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282 (2): 270–282.
- [20] 朱启红, 夏红霞, 李 强, 等. 外源可溶性有机物 (DOM) 活化土壤 Cu (II) 模型研究[J]. *环境化学*, 2010, 29 (4): 578–582.
ZHU Qi-hong, XIA Hong-xia, LI Qiang, et al. Absorption model of soil Cu (II) by exogenous dom[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29 (4): 578–582.