

胡敏酸的结构特征及其吸附行为

梁重山^{*1} 党志² 刘丛强¹¹(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002)²(华南理工大学环境科学与工程学院,广州 510641)

摘要 使用 0.5 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L Na₄P₂O₇ 溶液分别从土壤中提取胡敏酸,并且对其进行了元素分析、红外光谱、固态¹³C 核磁共振的定性、定量研究。结果表明,两种胡敏酸的性质很相似,但也存在一些微小差异,Na₄P₂O₇ 提取的胡敏酸比 NaOH 提取的具有芳香度较大、聚合度较高、极性官能团含量较多的特点。测定了菲在 6 个胡敏酸上的吸附等温线, Freundlich 模型很好的拟合了所有吸附等温线,相关系数 *r* 均在 0.992 以上。有机碳分配系数 *K_{oc}* 与胡敏酸中极性碳(POC)之间存在明显的线性相关关系,并受到提取剂类型的影响。

关键词 胡敏酸,菲,吸附等温线

1 引言

腐殖质是土壤有机质的主要组成部分,大约占有有机质总量的 50%~80%^[1],包括胡敏酸、富里酸和胡敏素,其中前两个组分合称为腐殖酸。NaOH 溶液是最常用的提取剂,能有效的提取胡敏酸。使用过量 NaOH 溶液会引起部分胡敏酸水解和氧化。因此,溶液中通入氮气,能够有效地抑制上述反应。Na₄P₂O₇ 溶液提取胡敏酸是经常采用的方法,它的提取率要比用 NaOH 溶液低一些,并且较易提取分子量较大的胡敏酸。Schnitzer 等^[2] 研究表明,2 种提取剂提取的胡敏酸在性质上很相似,但也存在一些差异。

胡敏酸中含有羟基、羧基等官能团,可与金属离子、氧化物、矿物质和有毒有害有机污染物发生相互作用,严重的影响这些物质的环境行为。系统地研究胡敏酸的结构特征对了解毒害有机污染物在环境中的迁移、转化过程具有重要的意义。以往的工作对不同土壤类型或同一地点不同剖面土壤的研究表明,这些胡敏酸的结构组成存在较大的差异,会影响其吸附行为^[3-5]。而对相同土壤,用不同无机提取剂获得的胡敏酸是否存在差异则报道较少。而这些差异将如何影响其吸附有机污染物的行为还未见报道。因此,本实验采用 NaOH 和 Na₄P₂O₇ 溶液分别提取土壤中胡敏酸,对其性质和结构进行研究;同时研究菲在两种胡敏酸上的吸附过程,评价胡敏酸性质上的差异对其吸附行为的影响。

2 实验部分

2.1 胡敏酸的提取与纯化

2 个实验样品采自贵阳市郊区的表层土壤,编号 GZ1、GZ2;另一个是美国 Chelsea 地区的表层土壤,编号 CHL。土壤经去碎石、植物残体,自然风干后研磨过 0.9 mm 孔径筛备用。文献[6]列出了土壤的基本物化性质。

NaOH 的提取和纯化过程参照国际腐殖酸协会(IHSS)推荐的标准方法^[7,8],焦磷酸钠的提取和纯化过程参照文献[2,9]。纯化后的胡敏酸冷冻干燥后备用。

2.2 仪器及实验方法

PE2400 SERIES II 型元素分析仪(美国 PE 公司),测定胡敏酸中 C、H、O、N、S 元素含量。将胡敏酸放入马弗炉中,在 750℃ 条件下加热 4 h 测定灰分含量。VECTOR33 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司),扫描波长范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,胡敏酸采用 KBr 压片法测定红外光谱图。DMX-300 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司),¹³C 频率是 75.476 MHz,胡敏酸放入直径 4 mm 的原柱形氧化锆转子中,转速为 10 KHz,接触时间 1000 μs,扫描次数 2000,扫描时间 3.5 h。在 10 mL 安培瓶中加

入准确称量的胡敏酸,然后加入 10 mL 不同浓度的非溶液,火焰封口。放入恒温振荡器中(25℃)振荡 14 d。取出安培瓶放入暗室静置 1 d,让安培瓶中胡敏酸自然沉降下来,然后开瓶取出上清液。用 HP 1100 型高效液相色谱仪测定非的浓度,再经过计算得到平衡时溶液相中非的浓度。

3 结果与讨论

3.1 元素组成

胡敏酸的元素分析结果列在表 1 中。碳的含量在 48.7% ~ 53.6% 之间,用 NaOH 提取的胡敏酸比用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取的碳含量略高一些;氧的含量在 32.6% ~ 39.7% 之间,用 NaOH 提取的胡敏酸比用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取的氧含量要低一些。对相同土壤,两种胡敏酸样品的元素组成很相似,但也存在一些差异。NaOH 提取胡敏酸的 H/C 原子比要略高一些,说明 NaOH 提取胡敏酸的芳香性较小,聚合度较低;NaOH 提取的胡敏酸的 O/C 原子比要低一些,说明胡敏酸中的极性官能团的含量(羰基、酚羟基等)要少一些。图 1 中显示胡敏酸组成受提取剂的类型影响较大, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取的胡敏酸中 O/C 原子比较高,说明具有较多的极性官能团,这与 Schnitzer 等^[2]的研究结果一致。

表 1 胡敏酸的元素组成

Table 1 Element composition of humic acids

土壤 Soil	胡敏酸 HA	提取方法 Treatment	元素组成 Elemental composition (%)					灰分 Ash
			C	H	N	S	O	
GZ1	A ₁	NaOH	52.4	6.6	3.8	1.6	34.9	0.7
	A ₂	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	50.5	6.3	3.5	1.3	37.6	0.8
GZ2	B ₁	NaOH	53.6	5.6	3.7	1.7	34.3	1.1
	B ₂	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	50.0	5.0	3.2	1.5	39.7	0.6
CHL	C ₁	NaOH	51.4	6.0	3.3	1.1	32.6	5.6
	C ₂	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	48.7	5.1	3.0	1.2	37.2	4.8

3.2 红外光谱

红外光谱(IR)是定性分析有机物官能团的主要手段之一,可以根据红外吸收曲线的峰位、峰强以及峰形来判断化合物是否存在某些官能团^[2,10,11]。6个胡敏酸的红外光谱如图 2 所示。图中 3500 ~ 2500 cm^{-1} 范围的宽峰(羧酸特征性的被 H 强力键合的 OH 基团伸缩振动),3420 cm^{-1} (O—H 伸缩振动)用来检测氢键的强度,氢键愈强,则 O—H 键愈长,振动频率愈低,并且峰也更宽更强;3000 ~ 2800 cm^{-1} (CH_3 、 CH_2 基中

C—H 键的伸缩振动),2920、2850 cm^{-1} 处出现明显的小峰(CH_2 基中 C—H 键的伸缩振动),而观察不到 CH_3 基中 C—H 键的伸缩振动,说明胡敏酸中 CH_3 基的相对含量较 CH_2 基要少得多;1720 cm^{-1} (羧酸基中的 C=O 伸缩振动),1620 cm^{-1} (芳香环的环伸缩振动),1540 cm^{-1} (仲酰胺 II 带),1460 cm^{-1} (CH_2 的剪式变角振动),1375 cm^{-1} (CH_3 的对称变角振动),1230 cm^{-1} (碳水化合物上的 C—O 伸缩振动和仲酰胺 III 带)和 1030 cm^{-1} (Si—O 伸缩振动和碳水化合物上的 C—O 伸缩振动),红外谱图出现一个弱的特征峰在 765 cm^{-1} 处是 $(\text{CH}_2)_n$ ($n \leq 3$) 和取代芳环上 C—H 面外变角振动产生的。谱图显示胡敏酸的主要结构单元有:烷烃、碳水化合物、氨基酸等含氮物质、芳香化合物以及含氧官能团(羧基、羟基、甲氧基等)。其中焦磷酸钠提取的胡敏酸 B₂、C₂ 要比对应的 B₁、C₁ 在 2920 cm^{-1} (CH_2) 和 2850 cm^{-1} (CH_2) 处的峰要弱,在 1720 cm^{-1} 处峰比 NaOH 溶液提取的胡敏酸的峰要强,说明焦磷酸钠提取的胡敏酸比 NaOH 的芳化度要高,且含有较多的羧酸等极性官能团。

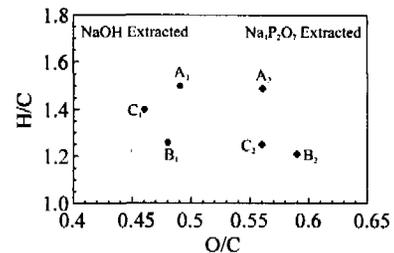


图 1 胡敏酸的范氏图

Fig. 1 van Krevelen plot of humic acids (HA)

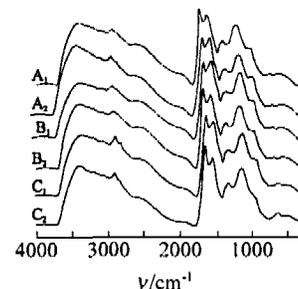


图 2 胡敏酸的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of humic acids

3.3 ^{13}C CP MAS NMR

已有的研究表明^[9,10]：胡敏酸 ^{13}C CP NMR 谱图中化学位移 0 ~ 50 的区间是链烷烃信号区, 14.8、22.6、33.5、39.6 处是胡敏酸中长链烷烃的特征峰; 50 ~ 110 的区间是脂肪碳的信号区, 即链烷烃碳被氧原子或氮原子取代的 C—O 或 C—N 结构。胡敏酸在 52.8、55.5、63.8、70.9、78.6、91.8、97.5、102.8 等处有很多峰出现, 其中 55.5 和 70.9 处是两个较为显著的峰, 表明胡敏酸样品中含有一定数量的甲氧基(—OCH₃) 和与一个氧相连的烷基碳; 化学位移值在 110 ~ 165 区间是芳香碳的信号区, 在 117.8、124.7、129.3、145.5、150.4 等处有 7 ~ 9 个峰出现, 其中 129.3 处有一个显著的峰, 是仅被链烷烃取代的芳香碳的特征峰; 化学位移值在 165 ~ 190 的区间是羧酸、酰胺、酯的信号区, 在 173.7 处出现一个显著的峰, 这是羧酸官能团的特征峰; 在 190 ~ 220 的区间是羰基、醛基、酮基的信号区, 胡敏酸在这一区间没有出现显著的峰, 只是在 196.7 和 207.4 等处出现 3 ~ 4 个小峰, 说明胡敏酸中含有少量的羰基、酮基。 ^{13}C NMR 结果显示胡敏酸中主要含有羧基、醇羟基、酚羟基、醌型羟基和酮型羟基等官能团^[9-14]。

表 2 中列出了胡敏酸中不同类型碳的分布情况。对所有胡敏酸来说, 在 50 ~ 110 的区间是最主要的, 是长链烃 C 被 O 或 N 取代的 C—O 或 C—N 的特征区; 0 ~ 50 的区间是长链烷烃的特征区, 110 ~ 165 的区间是芳香碳的特征区处在第二位。胡敏酸中极性碳 (polar organic carbon) 含量存在显著的差异。样品 A₁、B₁、C₁ 比对应的 A₂、B₂、C₂ 的 POC 值要小, 即焦磷酸钠提取的胡敏酸比 NaOH 提取的含有较多的极性官能团, 这与元素分析和红外光谱的实验结果是一致的。

表 2 胡敏酸中不同类型碳的分布 (%)

Table 2 Integrated areas (%) of humic acids (^{13}C -nuclear magnetic resonance (NMR))

样品 Sample	烷基 Alkyl 0 ~ 50	O-烷基 O-alkyl 50 ~ 110	芳基 Aryl 110 ~ 140	O-芳基 O-aryl 140 ~ 165	羧基 Carboxyl 165 ~ 190	羰基 Carbonyl 190 ~ 220	POC ^a
A ₁	25.40	33.11	28.81	2.88	8.66	1.15	45.80
A ₂	24.27	40.64	25.17	2.41	6.08	1.43	50.56
B ₁	24.00	38.34	28.90	2.37	6.07	0.32	47.10
B ₂	21.56	42.38	27.24	2.04	5.84	0.94	51.20
C ₁	33.49	34.19	22.99	2.12	5.73	1.48	43.52
C ₂	23.99	34.87	27.65	3.16	8.88	1.45	48.36

a. POC = O-alkyl + O-aryl + Carboxyl + Carbonyl.

3.4 吸附等温线

测定了菲在胡敏酸上的吸附等温线, 吸附等温线用以下 2 个模型描述:

$$\text{线性模型: } q_e = K_D C_e \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 模型: } q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

其中 K_D 是平衡吸附常数, K_F 是 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数, n 用来指示线性程度的常数。

实验数据用软件 SYSTAT 按线性和 Freundlich 模型拟合菲的吸附等温线。置信度在 95% 的条件下, 计算出两个模型的系数及标准偏差, 结果列在表 3 中。这些吸附等温线具有以下特点: (1) 线性模型不适合拟合胡敏酸的吸附等温线。Freundlich 模型很好的拟合了所有吸附等温线, 相关系数 r 均在 0.992 以上, 有关非线性的常数 n 值在 0.777 ~ 0.874 之间, 说明菲在胡敏酸上是非线性吸附过程; (2) 对相同土壤, 用不同提取剂提取的胡敏酸的吸附性质很相似, 但也存在一些差异。A₁、B₁、C₁ 比对应的 A₂、B₂、C₂ 吸附等温线的 K_F 值要大, n 值要小。水体中有机污染物以分配方式进入到有机质中, 或者以表面吸附的方式吸附在有机质上。胡敏酸对疏水性有机污染物具有较大的吸附容量, 主要是以分配方式吸附菲, 而 A₁、B₁、C₁ 具有较少的含氧官能团, 因此对疏水性有机物菲表现出较强的非线性吸附过程; (3) 对不同土壤来说, 由于地质环境、有机质腐殖化程度、植物类型等因素不同, 因此, 用相同提取剂提取的胡敏酸的吸附行为差异较大。

表3 菲在胡敏酸上的吸附等温线系数

Table 3 Sorption isotherm parameters for humic acids on phenanthrene

样品 Sample	线性模型 Linear model			弗伦德利希模型 Freundlich model			N ^b
	K _D	r	K _{OC}	K _F	n	r	
A ₁	16.919 (1.042) ^a	0.963	32.275	54.828 (1.079)	0.806 (0.019)	0.995	10
A ₂	18.343 (1.194)	0.956	36.309	50.466 (1.096)	0.831 (0.023)	0.995	8
B ₁	18.074 (1.125)	0.975	33.746	66.374 (1.076)	0.777 (0.021)	0.996	10
B ₂	20.067 (1.122)	0.968	40.159	52.320 (1.109)	0.839 (0.027)	0.992	10
C ₁	14.324 (0.787)	0.969	27.857	43.053 (1.079)	0.828 (0.019)	0.996	9
C ₂	14.737 (0.687)	0.978	30.242	32.961 (1.109)	0.874 (0.026)	0.993	10

a. ±95%置信度区间(±95% confidence intervals); b. 实验点数(number of observations)。

为了比较不同类型吸附剂之间表征吸附的常数,定义了有机碳分配系数 K_{oc} : $K_{oc} = K_D / f_{oc}$, f_{oc} 是样品中有机碳的质量分数。图3显示了有机碳分配系数 K_{oc} 与胡敏酸中极性碳(POC)存在一定的线性关系, $r = 0.7429$ 。随着胡敏酸中极性碳的增加,其有机碳分配系数 K_{oc} 值也在增加,即单位质量的胡敏酸对菲的吸附能力增加了。A₂、B₂、C₂ 样品要比对应的 A₁、B₁、C₁ 中的极性碳含量要高,原因是焦磷酸钠提取的胡敏酸具有较高的芳化度,较大的分子量,因此具有较大的有机碳分配系数 K_{oc} 。图3中还显示用相同提取剂从不同土壤中提取的胡敏酸的线性相关关系非常好, A₁、B₁、C₁ 样品的相关系数 $r = 0.9846$, A₂、B₂、C₂ 样品的相关系数 $r = 0.9684$, 说明提取剂类型不同会影响其吸附行为。因此,在研究胡敏酸吸附有机污染物时,将实验结果进行对比时,应该注意所使用的胡敏酸最好是用相同提取剂提取的,否则实验结果将会受到由于提取剂不同而带来的干扰。

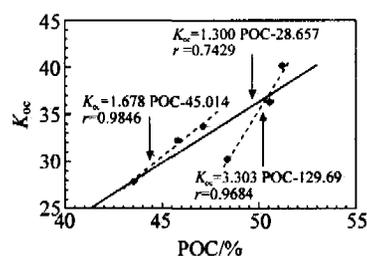


图3 胡敏酸中极性碳与 K_{oc} 的线性相关关系

Fig. 3 Plot of K_{oc} vs. POC for humic acids

References

- Schnitzer M. *Soil Sci.*, **1991**, 151: 41 ~ 58
- Schnitzer M, Schuppli P. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1989**, 53: 1418 ~ 1424
- Xing B. *Environ. Pollut.*, **2001**, 111: 303 ~ 309
- Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W, Sheng G, Boyd S A. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34: 1254 ~ 1258
- Huang W. Ph D. *Dissertation, University of Michigan*, **1997**
- Liang Chongshan (梁重山), Dang Zhi (党志), Liu Congqiang (刘丛强), Huang Weilin (黄伟林). *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)*, **2005**, 26: 671 ~ 676
- Swift R S. in *organic matter characterization (Sparks D L et al)*. Book Series: 5. Madison: *Soil Sci. Soc. Am.*, **1996**: 1018 ~ 1020
- Velthorst E, Nakken-Brameuer N, Mulder J. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1999**, 73: 237 ~ 252
- Chen Z, Pawluk S. *Geoderma*, **1995**, 65: 173 ~ 193
- Li L, Zhao Z, Huang W. *Org. Geochem.*, **2004**, 35: 1025 ~ 1037
- Li Li (李莉), Ran Yong (冉勇), Sheng Guoying (盛国英), Fu Jiamo (傅家谟), Peng Ping'an (彭平安), Huang Weilin (黄伟林). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, **2002**, 30(11): 1303 ~ 1307
- Song J, Peng P, Huang W. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36: 3960 ~ 3967
- Ahmad R, Kookana R S, Alston A M, Skjemastad J O. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35: 878 ~ 884
- Tao Z Y, Zhang J, Zhai J J. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395: 199 ~ 203

Structure Characterization of Soil Humic Acids and Adsorption Equilibria on Phenanthrene

Liang Chongshan^{*1}, Dang Zhi², Liu Congqiang¹

¹(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

²(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract A better understanding of sorptive behavior in humic acids (HA) will help to determine the sorption mechanisms and fate of organic compounds in soil. Humic acids extracted by the 0.5 mol/L NaOH, 0.1 mol/L Na₄P₂O₇ solution from the same soil were characterized by terms of qualitative and quantitative techniques including elemental analysis, Fourier transform infrared spectrometry, solid state ¹³C nuclear magnetic resonance etc. Two types of humic acid have analytical characteristics which are very similar, but have a little difference. The phenanthrene sorption isotherms measured for HA sorbents are nonlinear, with the Freundlich exponents (*n*) ranging from 0.777 to 0.874. For the same soil, the Na₄P₂O₇-extracted HA exhibits more linear sorption isotherm with larger capacity than that of the NaOH-extracted HA. The plot of *K*_{oc} for phenanthrene vs. percent POC (POC = O-alkyl + O-aryl + carboxyl + acrbonyl) shows a consistent trend between *K*_{oc} and POC. Because sorption of nonionic organic compounds as solutes from water to soil is predominantly controlled by partition to soli organic matter (SOM), the extent of sorption may expect to be governed by the polarity of both the solutes and the sorbent. Data suggest a consistent trend between *K*_{oc} and POC a little affected by two different extractants.

Keywords Humic acid, phenanthrene, sorption isotherms

(Received 20 May 2005; accepted 15 August 2005)

欢迎订阅

《中国科学基金》、《Science Foundation in China》、 《自然科学进展》和《Progress in Natural Science》

欢迎广大读者订阅由国家自然科学基金委员会主办的 4 种期刊。欢迎访问我们科学基金杂志部的网站 (pub.nsf.gov.cn)。

《中国科学基金》(双月刊)、《Science Foundation in China》是国家自然科学基金委员会的委刊,是以基础研究和应用基础研究为背景的综合指导性期刊,主要报道和介绍国家自然科学基金委员会出台的各种重要的政策和文件通告,每年公布“优先资助领域”;介绍国家自然科学基金各类资助项目的研究进展和优秀成果;科学基金管理的研讨和重要信息,每年公布重大、重点科学基金项目批准情况、重点优秀项目的结题情况等。《中国科学基金》中英文期刊是对外展示科学基金工作一个窗口,为科学家提供信息,为研究和决策部门提供参考。国家自然科学基金《项目指南》以《中国科学基金》增刊形式发布。

《自然科学进展》(月刊)、《Progress in Natural Science》(月刊)反映我国自然科学领域基础研究和应用基础研究成果的综合性学术期刊。刊登具有创造性、高水平、有重要意义的学术论文,国内外发行。

《Progress in Natural Science》自 1993 年起被 CA (Chemical Abstracts) 收录。1996 年被 ISI (The Institute for Scientific Information) 收入 SCISEARCH、Research Alert 和 Current Contents Physical, Chemical & Earth Sciences。凡刊登在《Progress in Natural Science》上论文,全部进入国际联网检索系统。该刊海外由 Taylor & Francis Ltd 发行。

《自然科学进展》为中国科技信息情报所信息分析中心、中国科学院中国科学引文数据库和中国生物医学文献光盘数据库等的统计源期刊。

联系电话:010-62327204 传真:010-62326921 邮编:100085

通信地址:北京海淀区双清路 83 号 国家自然科学基金委员会杂志社