

土壤微孔对有机物吸附/解吸的影响及其表征

王震宇^{1,*}, 于晓冬¹, 许颖¹, 高冬梅¹, 李锋民¹, Baoshan Xing^{1,2}

(1. 中国海洋大学 环境科学与工程学院 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

2. Department of Plant, Soil and Insect Sciences, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA)

摘要: 土壤吸附是影响环境中有机化合物迁移、降解及生物有效性的重要过程,而微孔的存在是影响有机化合物慢吸附过程的重要因素之一,土壤孔隙结构(pore structure)及土壤微孔的研究对于理解发生在土壤中的吸附/解吸过程十分必要。综述了近年来土壤微孔对有机化合物吸附解吸行为影响的研究态势,包括土壤的孔隙结构及微孔的存在形式、微孔吸附有机化合物的吸附动力学和可能机理、土壤中微孔表征的技术方法、孔隙大小分布的计算以及对未来的研究展望,以期对土壤有机污染生物修复的深入研究提供理论依据。

关键词: 土壤;微孔;慢吸附/解吸;有机化合物

文章编号:1000-0933(2009)04-2087-10 中图分类号:Q142 文献标识码:A

Characterization of soil/sediment micropores and their impacts on the sorption-desorption behavior of organic pollutants

WANG Zhen-Yu^{1,*}, YU Xiao-Dong¹, XU Ying¹, GAO Dong-Mei¹, LI Feng-Min¹, Baoshan Xing^{1,2}

1 College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2 Department of Plant, Soil and Insect Sciences, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(4): 2087 ~ 2096.

Abstract: Sorption to soils/sediments is an underlying process affecting the fate, transport, degradation and bioavailability of organic compounds in the environment. Soil/sediment micropores are an important factor influencing the slow sorption-desorption of these chemicals. As a result, it is essential to study and understand the soil pore structure and micropores. This article reviews recent research advances in the characterization of soil/sediment micropores and their impacts on the behavior of organic compounds, including the soil pore structure and existence forms of soil/sediment micropores, the characterization of soil/sediment micropores, the determination of pore size distribution, the dynamics and mechanisms of slow sorption-desorption, as well as the future research directions. This review will provide a valuable and fundamental basis for bioremediation of soils contaminated by organic compounds and for risk assessment.

Key Words: soil/sediment; micropores; slow sorption-desorption; organic compounds

随着人口的持续增长,工农业的迅速发展以及都市化的不断扩大,土壤的有机污染呈大幅度增长趋势,特别是难降解有机化合物因潜在的毒性强,难以清除,易产生诱变,具有生物富集、放大的特点,给人居环境所带来的压力不断增加^[1]。在土壤中,有机化合物可能发生吸附/解吸、挥发、渗滤、生物降解、非生物降解等过程,这些过程往往同时发生同时作用,并受许多因素的影响^[2]。研究表明,吸附(sorption)是土壤持留有机化合物的主要机制,对有机化合物的迁移、分布起主要作用,是影响有机化合物化学、生物有效性的一大要素^[3]。有机化合物被土壤吸附是一个复杂的过程,可能同时包括多种作用模式和机制,如矿物质(mineral)和

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30570340); 国家科技支撑计划资助项目(2006BAC01A13); 国家教育部长江学者奖励计划资助项目

收稿日期:2007-10-30; 修订日期:2008-03-25

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: huankewang@ouc.edu.cn

土壤有机质(SOM)的表面吸附、向 SOM 内部的入渗(或分配,partition)、孔隙填充(hole-filling)、或与特殊的吸附位点相互作用等。

土壤是天然的多孔固体,过去对土壤孔隙度及孔大小分布的研究一直着眼于其对水、空气、营养物质运移过程的影响^[3]。随着人们对环境污染问题的关注,近年来土壤的孔隙结构及微小孔隙对有机化合物吸附/解吸的影响成为研究的新热点。Aochi 等^[4]通过用 N₂、CO₂ 和 1,2-二氯乙烷(DCA)作为分子探针研究土壤的微结构,对土壤孔隙度是否与特殊的吸附现象一致进行了分析,认为即使与土壤颗粒表面不发生很强的相互作用,束缚在其微孔间的化学物质也会在其中保持相当一段时间。因此,研究土壤微孔及土壤孔隙结构(pore structure)对于理解有机化合物在土壤中的吸附/解吸过程十分必要。

1 土壤组成及孔隙结构

土壤是复杂的多介质、多界面体系,这种复杂的(complex)和异质的(heterogeneous)特性使土壤对有机化合物的吸附/解吸变得更为复杂。由于土壤表面积主要存在于微孔(micropores)和较小的中孔(smaller mesopores)中,且有机化合物在微孔内的强烈截留会使吸附呈现不可逆^[5]、降低生物可利用性,因此孔隙结构可能对有机化合物的吸附/解吸起重要的调控作用^[3]。

土壤作为一种天然的多孔固体,其孔隙大小分布不均,本身存在异质性(heterogeneity),这显著影响着土壤的密度(density)和比表面积(specific surface area),也影响了水、空气、营养物质及污染物在土壤中的迁移^[6]。土壤孔隙结构主要包括:孔隙体积总量(pore volume)及孔隙大小分布(pore size distribution)。许多因素如 SOM 的浓度和分布^[7],矿质氧化物的类型和含量^[8]等均影响着土壤的孔隙结构。

土壤组成及其孔隙分布如图 1 所示:单个土壤矿物颗粒在有机物等的胶结作用下形成较小(低层次)的微团聚体,同时在单个土壤矿物颗粒之间产生微小的孔隙(图 1b)。大量微团聚体在生物和物理因素作用下进一步形成较大(高层次)的团聚体,在微团聚体之间产生更多的孔隙^[9]。另外,SOM 本身的空间结构复杂,内部存在着细小的孔隙(图 1c)。单个矿物颗粒中也会存在凹陷(pits)、断裂(fracture)和缺损(defects)^[3](图 1e)。

根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的分类,孔的直径小于 $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的孔称为微孔(micropores),大于 $500 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的孔称为大孔(macropores),介于 $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $500 \times 10^{-10} \text{ m}$ 之间的孔称为中孔或介孔。

土壤微孔对有机化合物的长期持留有重要影响,近年来在此方向的研究越来越受到关注。通常,土壤矿物质中的微孔可能存在于:(1)排列不规则的硅铝酸盐、铁(水合)氧化物、膨胀粘土矿物(粘土粒级)层间表面^[10](图 1d);(2)由风化、沉淀和纳米级颗粒的湍层堆积形成的矿物质微结构的表面;(3)以孔隙、凹腔和通道的形式存在于晶质和无定形矿物质中^[11]。对于 SOM 的描述较为主流的概念是聚合体网筛(polymer mesh),聚合体相可以看作是一个高分子三维的纠结体^[3],微孔可能存在于此类复杂空间结构中;在自然条件下,

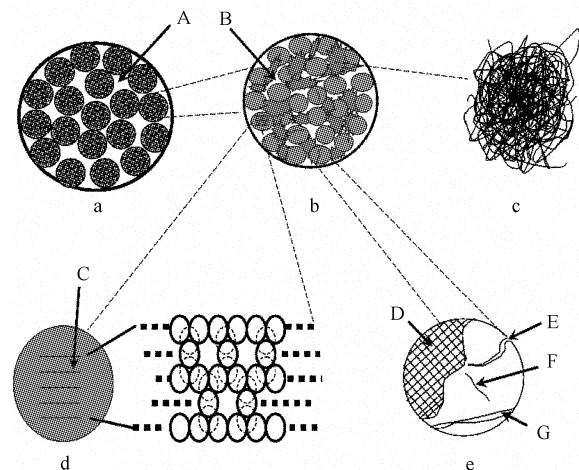


图 1 土壤组成及孔隙分布模式图

Fig. 1 Depiction of soil composition and pore size distribution

a、团聚体;b、微团聚体;c、土壤有机质(SOM);d、单个土壤矿物颗粒层状结构;e、单个矿物颗粒微结构

A、微团聚体间的孔隙;B、SOM 与单个矿物颗粒间的孔隙,单个矿物颗粒间以及 SOM 间的孔隙;C、层状矿物质片层间的孔隙;D、铁(或水合)氧化物晶质或无定形微结构中的孔隙;E-G、矿物质表面凹腔、裂隙、通道等

a. aggregate; b. micro-aggregate; c. soil organic matter (SOM); d. layer structure of single soil clay mineral particle; e. micro-structure of single mineral grain

A. pores in micro-aggregate; B. pores between or in SOM and single mineral grain; C. pores between the layers of clay mineral; D. pores in crystalline or amorphous iron (hydr) oxides E-G. pits, fractures, and defects in mineral grain

SOM 通常是与矿物颗粒结合在一起,可能在矿物表面形成单层的有机层或是三维黏附至矿物颗粒的一些点上^[3],其间也可能形成微孔。

目前,对于土壤中微孔度(microporosity)的可用信息有限,土壤中的不同组分(矿物质和 SOM)对总的微孔度和疏水性微孔度的贡献,哪一种的贡献更大、贡献量为多少还知之甚少^[11],现有的研究结果也不一致。Aringhieri^[12]的研究发现,土壤微孔度与其粘土含量具有线性相关关系,并得出有效孔半径大约在 $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的孔对总微孔度的贡献最大,由 $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的孔形成的微孔体系主要存在于土壤的粘土组分中的结论;Filimonova 等^[10]用连二亚硫酸盐-柠檬酸盐-碳酸氢盐(dithionite-citrate-bicarbonate, DCB)处理土壤,发现伴随着铁氧化物的去除,Brunauer-Emmet-Teller(BET)比表面积显著减小,甚至会出现微孔的完全消失,通过对比认为被测土壤中的大多数微孔度与铁氧化物有关,而非膨胀性粘土矿物,且由铁氧化物形成的微孔系统与 SOM 紧密粘合在一起。其他研究者^[13~15]则认为碳质颗粒和 SOM 含有的微孔,对有机化合物来说是强吸附剂。Aochi 和 Farmer^[15]报道了腐殖酸(humic acid)与富啡酸(fulvic acid)的微孔体积范围为 $14 \sim 127 \mu\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$,说明天然吸附剂(如土壤和沉积物)中有机组分比矿物组分的微孔性更大。

2 微孔的表征及孔隙大小分布

正确表征土壤微孔的存在、准确估计土壤微孔的体积及土壤内孔隙大小的分布,是研究土壤微孔内有机化合物吸附/解吸现象,解释有机化合物持久性滞留机制等的前提条件。针对这一目的,这里综述了目前用于表征土壤微孔,计算孔隙大小分布的技术与方法。

2.1 微孔的表征(Characterization)

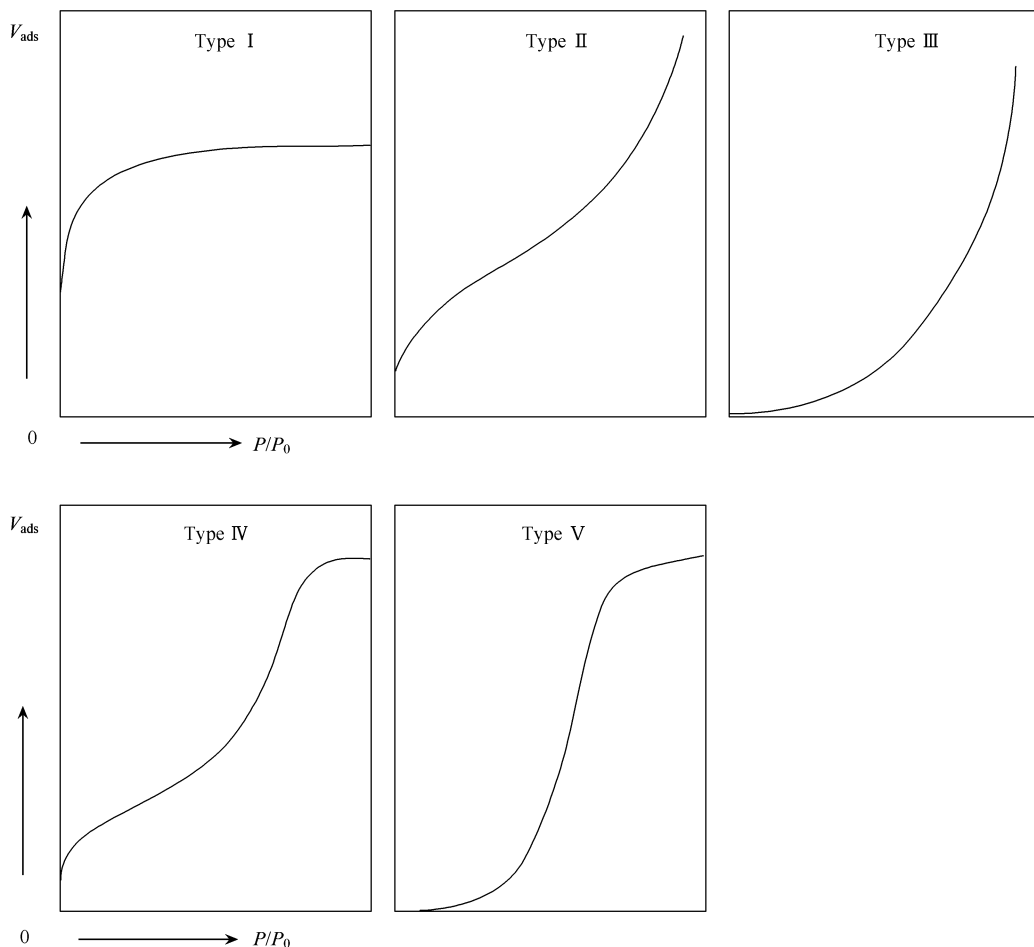
表征固体微孔最常用的途径是用一系列性质(如大小和极性)不同的气体探针进行吸附(adsorption)实验^[16],主要包括 N_2 在 77K 时的吸附^[17], CO_2 在 273K 时的吸附^[18], He 在 4.2K 时的吸附^[19], Ar 在 87.5K 时的吸附^[20]等。

N_2 在 77K 时的吸附尽管不是专为土壤制定的标准方法,却是测定表面积和孔隙大小分布的标准方法和常用方法。但 N_2 分子在此温度下的低热能导致限制性扩散(limited diffusion),如要进入很窄的微孔可能会被限制,使 N_2 不能够与膨胀粘土矿物层间界面相互作用;由于 SOM 的复杂聚合体结构, SOM 中的微孔 N_2 也无法达到,从而使得对土壤比表面积及微孔度的估计较低。相反, CO_2 的临界尺寸与 N_2 相似,但是吸附温度高,分子具有较大的动能,更易进入 N_2 所不能进入的更小的孔。另外, CO_2 更高的可极化性也引起与孔壁间更强的扩散力^[18]。通过对比 N_2 与 CO_2 吸附所得的 SOM 表面积, Pignatello^[3]发现 CO_2 吸附得到的微孔体积比 N_2 高许多。Filimonova 等^[10]指出,在有机碳含量较小($15 \sim 56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)时,由 N_2 和 CO_2 吸附得到的微孔总体积相近,所以在 77K 下, N_2 进入矿物质微孔不会因为有机质的存在而受到阻碍。目前, CO_2 在 273K 下的吸附已被广泛应用于土壤微孔度的表征及吸附现象的解释^[21, 22]等研究当中。

由气体吸附实验得到的最重要的信息是等温线,它可以说明存在于未知样品中的孔隙度。Brunauer^[23]已经定义了五种不同类型的等温线(图 2),其中与微孔表征密切相关的有第 I 类和第 IV 类。第 I 类是微孔存在的明显特征:即在很低的相对压强(P/P_0)时吸附量急剧增加;第 IV 类等温线是中孔材料特有的,在低 P/P_0 范围时吸附量的明显增加表明与中孔相连的微孔的存在。

除通过上述气体吸附表征土壤微孔外, Cheng 和 Reinhard^[11]第 1 次尝试了对疏水性微孔的定量研究。他们认为,气体吸附的结果不适用于预测在水存在下的有机吸附,因为土壤在自然状态下通常含有水分,此时亲水性表面被水强烈吸附,水阻碍了疏水性化合物与此类表面的吸附。相反,疏水性化合物在疏水孔表面的吸附比水强得多,可竞争吸附位点。通常,人们认为土壤中的有机组分可能是疏水性的,水强烈地竞争吸附位点,会减小有机分子可到达的微孔,所以他们假设只有疏水性微孔与理解疏水性污染物的吸附行为有关,并尝试了对疏水性微孔的定量研究。

土壤和沉积物微孔已经由不同的气体吸附方法测得,包括由 Ar 吸附得到的土壤和沉积物样品^[24]微孔体积, De Jonge 等^[25]用 N_2 、 CO_2 、 C_2H_6 、 C_2H_4 和 C_2H_2 测定了土壤颗粒分级样品,腐殖和泥炭样品^[26]以及黑炭样品

图2 Brunauer 等定义的等温线类型^[23]Fig. 2 Isotherm types as defined by Brunauer *et al.*

(如煤烟)^[27]也分别用 CO₂、N₂ 吸附测出。可见, 气体吸附方法已被广泛应用于土壤微孔的表征。

近两年, 有研究者将漫反射红外傅立叶转换分光光度 (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS) 法、¹²⁹Xe 核磁共振光谱 (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) 法与 N₂、CO₂ 等温线得到的孔隙特征结合起来^[4, 10, 28], 应用于表征土壤微孔、解释微孔影响吸附/解吸现象的可能原因。

DRIFTS 技术特别适于为吸附机制、被吸附分子的状态随时间的变化等提供信息, 为吸附/解吸动力学、持久性吸附物质的累积, 粘土与腐殖质作为吸附质吸附机理的不同等提供分子水平上的证据^[4]。Aochi 与同事应用该技术的一系列研究结果^[4, 15, 28]表明, 吸附剂 (如土壤) 的孔隙度对观察到的吸附/解吸现象起很重要的作用。但是 DRIFTS 实验是在无水的条件下进行的, 当所有的孔隙空间都预先被水充满时 (如在批实验 batch experiment 过程中), 该技术的应用将会受到很大程度上的限制。

作为一项新技术,¹²⁹Xe NMR 法已经测定了土壤的孔隙度^[6]。¹²⁹Xe NMR 技术的主要概念为: 检测信号代表被吸附的 Xe 原子在孔内的反应, 从而通过其振动频率 (resonance frequency) 即化学位移 (chemical shift) 提供孔的几何学及大小形状的信息, 而 Filimonova 等^[6]的实验中并没有用该技术测到供试土壤中的微孔, 其中一个可能原因是土壤中铁氧化物中的铁原子影响到¹²⁹Xe 的信号。

可见, 目前有许多方法用以表征土壤中的微孔, 解释微孔内发生的各种现象, 但还没有一套成熟的技术可供使用。在以后的研究工作中, 研究者可综合运用上述方法对相同的土壤进行微孔的表征, 对比各技术所得数据, 以期能够形成完整成熟的微孔表征技术, 为微孔影响有机化合物的机理研究提供技术手段。

2.2 孔隙大小分布(pore size distribution)

根据吸附等温线类型只能定性地考察微孔结构,不能进行定量比较,孔隙大小的分布是根据不同的模型和经验公式由吸附/解吸等温线数据计算得到。对于不同的具孔物质,有不同的模型与之适应,且每一个经验公式都是在一定范围内的物质和一定的假设条件下适用,而且各个模型都是选取最接近假设条件的物质进行测量校正,所以基于这些条件测定的微孔分布可以比较客观的反应真实的微孔分布状况,其中主要的模型有 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型、Horvath-Kawazoe (HK) 模型、比较图法以及密度函数理论 (Density Functional Theory, DFT) 等。

BJH 模型是以 Kelvin 方程为基础,与孔内毛细管凝聚现象有关,所以可应用于中孔分布分析,但不适用于微孔填充的描述,甚至对于较窄的中孔也不适用。所以当孔的宽度降低到几个分子直径(微孔)时,需要其它方法分析。HK 模型是另一个经典理论,是半经验处理的方法,仅仅应用于描述微孔填充而不能应用于中孔。要得到有效的数据,必需在很低 P/P_0 范围 ($P/P_0 < 0.01$) 内从等温线上获取数据^[20]。因此,分析土壤这种既含有微孔又含有中孔大孔的多孔体系,至少要以两种不同的方法从吸附/解吸等温线上获得孔径分布图。另外,宏观的热力学方法的准确性是有限的,因为它假设孔中的流体是具有相似热物理性质的自由流体。

比较图法的基本观点是:通过和某个标准试样比较,将研究试样的吸附等温线直线化,通过分析直线的偏离来获得微孔结构的信息,有 t 图和 α_s 图两种。该方法需要一条标准吸附等温线,以便能够准确测定单分子容量,还要求标准物质的表面化学组成与研究试样相近^[29]。由于土壤本身具有异质性,应用比较图法分析土壤微孔结构的结果准确性可能不高。

相对于以上这些宏观研究方法,DFT 是分子动力学方法,以统计学为基础,该方法不仅提供了吸附的微观模型,而且更现实地反映了孔中流体的热力学性质,它可涵盖从微孔到大孔的孔隙大小范围。DFT 理论对于微孔分析更高的可靠性与准确性使得近年来许多研究者如 Aochi 等^[4,30] 均应用其计算土壤中孔径大小分布,尤其是微孔范围内的孔大小分布。

综上所述,土壤微孔的总体积及土壤中孔隙大小分布强烈影响着有机化合物尤其是疏水性有机化合物在土壤中的吸附和解吸过程。然而,目前表征土壤微孔及孔大小分布的技术和方法并不完善,因使用方法的不一使不同研究者测得的微孔体积及孔径大小分布的数据的可比性不强。另外,由于在微观领域内进行研究,技术方法对直接证据的获取有一定的限制,加之对微孔对影响有机化合物环境行为的理论认识欠缺,以致对其机理和过程认识不清楚。今后应加强技术方法上的研究,为机理与过程的探索提供技术手段上的支持。

3 土壤微孔对有机物吸附/解吸过程的影响

土壤的表面积是影响污染物吸附的重要因素,而土壤的表面积大多数存在于微孔和较小的中孔中,从而孔隙结构影响着吸附/解吸过程。由于毛细作用力,化合物的气态压力和液态溶解度在小的孔内降低,从而引起凝聚,凝聚主要取决于化合物的浓度及所在孔的大小。另外,由于孔壁的多重相互作用狭形孔内 (confining pore, 即孔的宽度只有两个吸附质分子直径或更小的孔) 的力场 (force field) 显著高于平面的力场,所以孔隙结构尤其是微孔度能够调控吸附和解吸的速率。

土壤微孔影响吸附/解吸的速率是影响吸附/解吸动力学的重要因素之一。吸附/解吸动力学与土壤中污染物化学、生物有效性有关,受到研究者广泛关注,这一论题已由 Pignatello 和 Xing^[31] 及 Luthy 等^[32] 进行了较全面的论述。

有机化合物在土壤中的吸附/解吸动力学有两个阶段:几分钟至几小时的快阶段和几周至几年的慢阶段^[33]。在高浓度时,吸附和解吸通常很快,此时解吸速度可能由中孔中的受阻扩散控制^[5],而且主要由有机质支配;在低浓度时,从土壤(尤其是老化以后)中的释放就很慢,传质过程由微孔空间中的扩散限制^[34]。慢吸附/解吸过程对于有机化合物持久性和毒性十分重要^[31],目前已成为研究的焦点。许多研究者将慢解吸归因于微孔内的吸附和慢扩散^[24,35,36],认为土壤微孔内的吸附是影响环境中有机化合物归宿和传递的重要因素。

如上所述,土壤中矿物质和 SOM 都存在着微孔,这两部分对总微孔度的贡献大小人们还不了解,对于有机化合物吸附的影响孰大孰小、比例如何也没有达成共识。

Farrell 和 Reinhard^[37] 阐述了在土壤矿物质微孔中有机物的残留。由于化合物与孔壁间的相互反应,吸附在矿物质微孔中的分子有更强的吸附能,使等温吸附线的非线性加强。另外一些研究者^[15, 38] 则认为,当 SOM 的含量超过痕量水平时($>1\%$),矿物质对有机化合物的截留就不显著,有机化合物的吸附和解吸主要由 SOM 控制。Werth 和 Reinhard^[5] 通过比较三氯乙烯(TCE)在土壤和沉积物与沸石中的慢扩散速度常数和活化能,推断出慢解吸是由疏水微孔中的扩散控制的。Cornelissen 等^[39] 测定了多氯联苯和氯苯从含水沉积物、微孔吸附剂(沸石、蒙脱石和 XAD-8)及两种聚合物(一种橡胶和一种玻璃)中慢解吸的速率,发现沉积物与 XAD-8(一种具交叉结合疏水孔隙的树脂)解吸参数间的最好关系,并由此假设慢解吸是由有机质的孔或被有机物质覆盖的孔中的扩散引起的。

土壤矿物质是坚硬的、难以渗透的,大多数表面已经羟基化,矿物组分上的吸附主要是表面(或近表面)反应^[3]。对于溶解度较高、亲水性较强的有机化合物,会优先吸附至土壤矿物质的羟基化表面,而对于疏水性强的有机化合物,会优先吸附到 SOM 上,SOM 的疏水性微孔很可能成为控制其吸附/解吸速率的主要因素。有机分子的大小也会影响其进入微孔,相对于小分子(如酚、三氯乙烷)而言,大的吸附质(如菲)可能会被 SOM 内部界面排除在外^[38]。目前为止,由于技术上的限制,并没有直接证据供人们直观了解 SOM 的空间结构及组成,所以,SOM 作为聚合体网筛的概念现在还存在争议。鉴于此,有机化合物在 SOM 微孔内的行为至今为止仍停留在假说阶段。

水分的存在对于研究污染物在土壤颗粒上的吸附/解吸动力学有很大的影响。一般情况下,环境中的水分充足,在高的相对湿度下($>70\%$):①羟基化表面被多层水分子包裹,尤其是第 1、2 层的吸附很强;②表面的微孔和许多中孔是被水充满的;③SOM 被水膨胀。所以,即使在水分不饱和的土层中,污染物分子也必须穿过水和水-膨胀相达到吸附“位点”^[3]。在水完全充满的情况下,被吸附化合物的水中溶解度及表面反应无疑会控制吸附/解吸的过程。由于有机化合物通常与有机的材料之间反应更强,可认为 SOM 控制吸附的过程。但是在田间条件下,考虑到表面张力,即使在灌溉之后土壤颗粒的内部和外部都会有一些孔隙仍然充满着空气。根据亨利定律,土壤水中含有的化合物会转化为气态向空气填充的空间扩散以期达到平衡。由于土壤内部的孔可能较小,化合物一旦进入,行为将会严重受阻。另外,因为液态水可能会阻塞污染物向颗粒外部的慢扩散及与外部空间的平衡,中孔空间内水分的存在实际上可能会减慢滞留在微孔内的污染物的去除速率^[4]。

土壤微孔不仅影响着有机化合物的吸附/解吸过程,有机化合物在微孔之间的吸附还存在着竞争吸附。在多吸附质系统,其他吸附质的存在及数量会改变吸附剂(如土壤)与一种吸附质之间的相互反应。当具有相似大小和极性的化合物竞争有限的吸附位点时竞争吸附就会发生,通常发生在具有非线性等温线特征的吸附剂浓度较低时^[38, 40~42]。Li 和 Werth^[24, 36] 的研究结果说明,天然有机质包含有不同宽度和不同极性的微孔,三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)竞争的程度与硬有机碳的量有关,且随着疏水性的增加和微孔宽度的减小而扩大,并由此说明挥发性有机化合物间的竞争吸附由其在硬有机碳中的疏水性微孔控制、微孔越小疏水性越强,竞争越强,且与孔的疏水性相比,微孔的宽度更能控制竞争吸附。

总之,矿物质及 SOM 中的微孔主要影响有机化合物慢吸附/解吸行为,其可能存在的作用机制与作用程度不同,并受许多因素影响,如有机化合物本身的物理化学性质、水分子及其他化合物的存在等。因此,研究不同性质的有机化合物在不同性质微孔内的吸附行为对于进一步阐释有机化合物持久滞留在土壤中的现象、揭示作用机理等具有重要意义。

4 可能的影响机制

有机化合物在土壤上的吸附由不同的部分组成,呈现出不同的吸附机理^[24]。对于慢吸附/解吸的机理,已有了较系统的综述^[31],并建立了许多模型。如多端元反应模型(distributed reactivity model)^[43]和双模式吸

附模型(dual-modes sorption model)^[38]就是两个较为普遍接受的模型。

多端元反应模型由 Weber 等^[43]在 1992 年提出,引入了“硬碳(hard carbon)”和“软碳(soft carbon)”的概念,并将土壤中吸附有机化合物的组分分成无机矿物表面、无定形的 SOM 和凝聚态的 SOM 三个部分。其中无机矿物表面和无定形的 SOM 对有机化合物的吸附以相分配为主,而有机化合物在凝聚态的 SOM 上的吸附则表现为非线性,从而构成了多端元反应模型。Xing 和 Pignatello^[38]提出双模式吸附模型,将 SOM 分为溶解相(dissolution or partition domain)和孔隙填充相(hole-filling domain),其中孔隙填充机理对于慢解吸动力学更为重要。

对于微孔截留有机化合物的机制,目前已提出一些假设。其一是微孔内限制性扩散。因为扩散至微孔并保留在里面的分子是非液相的^[44],被吸附在微孔或浓度水平不足以发生凝聚的中孔内的化合物很可能是以扰动的气体状态存在。Aochi 等^[4]用 DCA 在其土壤样品上进行 DRIFTS 实验,DCA 解吸 24h 后,红外谱图中唯一出现的峰是在 1402 cm^{-1} 处的宽且不对称的峰,且其强度在之后的几周解吸时间内持续增加,此类持久(persistent)峰的出现可以解释为:凝聚的液态 DCA 在内部孔空间内转化为气态,这些分子通过扩散到达微孔内。孔隙空间越小,分子在孔内的交换越慢,气态物质保留的时间越长。因此,即使被吸附的化合物与孔壁之间不发生很强的相互作用,土壤颗粒的微孔内保留的化合物也可能会滞留相当长的一段时间。

尽管限制性扩散很可能是持久性吸附的引发原因,但人们对于这一阻碍出现的起因还不了解。微孔内受阻扩散引起的滞留主要由于孔壁引起的原子空间排列的阻碍。当土壤内微孔的孔径大小与吸附质分子大小相当时,每一个吸附质分子将与孔壁上的多个吸附点发生作用,阻碍其它分子的进一步扩散。土壤中的微孔吸附可能是影响污染物吸附行为的机制之一。

另一假设是有机化合物与土壤矿物质及 SOM 的微孔体系内发生反应。当有机化合物进入土壤颗粒内的微孔,就很可能在微孔内滞留相当长的一段时间^[4]。有机化合物在铁氧化物微孔体系中吸附的驱动力可能是:配位体交换机制,即有机质的羧基与金属孔表面的羟基交换,或是与带羟基的金属氧化物正电间的相互作用^[10];在 SOM 微孔体系内,有机化合物可能以范德华力、氢键、静电反应等作用与微孔孔壁作用^[24]。但是,慢解吸是否是由微孔控制、微孔的大小和极性如何影响土壤中有有机化合物的慢解吸等问题,因为直接证据的匮乏,至今仍然没有得到很好的解释。土壤微孔影响有机化合物的吸附解吸的机理与过程也需要进一步的研究来证明。

迄今为止,从微孔角度分析有机化合物在土壤中的吸附/解吸研究已有报道,梁重山等^[45]提出菲在土壤/沉积物上的吸附/解吸过程存在明显的滞后现象,可能和样品中有机质的异质性和土壤胶团中微小孔隙的存在有关。

开展土壤微孔的研究,是深入理解有机化合物慢吸附/解吸过程及滞留现象不可缺少的一个方面,对于预测和评价有机污染物对土壤、地下水源存在的潜在危害性、开展土壤的化学和生物修复均有着十分重要的意义。

5 前景与展望

土壤微孔的总体积及土壤中孔隙大小分布强烈影响着有机污染物尤其是疏水性有机污染物在土壤中的吸附和解吸过程。然而,土壤中微孔的表征及土壤中孔隙大小的分布的计算受到了技术上的一定限制,使得所得数据的可比性不强。另外,由于是在微观领域内进行研究,技术方法对直接证据的获取有一定的限制,加之微孔影响有机污染物环境行为的理论认识欠缺,以致对其机理和过程的认识不清楚。

土壤中化学物质的生物有效性对于土壤修复和污染物的风险评估是非常重要的,原位或异位的土壤修复技术均要求有污染物的传质过程^[16]。微孔的存在可能会大大影响有机化合物的吸附/解吸动力学,从而使得部分有机化合物长时间滞留在土壤中,并可能导致污染物的累积。

土壤微孔内的有机化合物虽然会滞留相当长的时间,但是并没有直接的证据证明这些污染物会永久滞留。在不同的生态系统中,生物对有机化合物的矿化作用不容忽视,但是不同种生物对微孔内污染物的作用

目前还无人探讨。早在 1980 年 Kilbertus^[46]就指出,0.2 μm 的孔直径就可限制微生物进入孔隙空间,而细胞大小($>0.2 \mu\text{m}$)远大于微孔范围,故微生物对微孔内有机化合物的直接摄取几乎不可能;植物与动物对于微孔内存在的气态有机化合物也几乎不能直接吸收。但是在植物根际中,根分泌物中的酶类物质除了增加微生物活性外,植物释放到根际土壤中的酶系统可直接降解有关化合物,这已被一些研究所证实^[47]。动物也可通过自身活动引起土壤孔隙结构的变化,如蚯蚓的活动^[4, 48]。由此可以假设,在不同的生态环境中,微生物、植物及动物可能会通过不同的方式、机制影响到微孔内的有机化合物,改变其存在状态,甚至会通过某种途径使微孔内的有机物重新从微孔内解吸,释放至生物可及的范围内,由生物利用降解。如果这一假设成立,那么被微孔截留的有机物在什么条件下释放、释放量如何、生物在此释放过程中扮演怎样的角色,或者生物如何改变土壤结构从而影响到有机化合物的迁移转化,等等。对于上述问题的解答将帮助更好地从机理上了解土壤孔隙结构、有机化合物的残留及生物生命活动之间的相互关系,可以进一步为土壤有机污染生物修复的深入研究提供宝贵的理论依据。

References:

- [1] Wang Q R, Liu X M, Cui Y S, *et al.* Concept and advances of applied bioremediation for organic pollutants in soil and water. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(1):159–163.
- [2] Hu X, Fan Y B, Wang M J. Factors affecting behavior and fate of organic pollutants in soil. *Advances in Environmental Science*, 1998, 7(5):14–22.
- [3] Pignatello J J. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, (76-77):445–467.
- [4] Aochi Y O, Farmer W J and Graham R C. N_2 , CO_2 , and 1, 2-dichloroethane as molecular probes of soil microstructure. *Geoderma*, 2003, 76-77:369–388.
- [5] Werth C J, Reinhard M. Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 2. Kinetics. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3):697–703.
- [6] Filimonova S V, Knicker H, Häusler W, *et al.* ^{129}Xe NMR spectroscopy of adsorbed xenon as an approach for the characterisation of soil meso- and microporosity. *Geoderma*, 2004, 122(1):25–42.
- [7] Kaiser K, Guggenberger G. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54(2):219–236.
- [8] Borggaard O K. The influence of iron-oxides on the surface-area of soil. *Journal of Soil Science*, 1982, 33(3):443–449.
- [9] Peng X H, Zhang B, Zhao Qi G. A review on relationship between soil organic carbon pools and soil structure stability. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4):618–623.
- [10] Filimonova S V, Knicker H, Kögel-knabner I. Soil micro- and mesopores studied by N_2 adsorption and ^{129}Xe NMR of adsorbed xenon. *Geoderma*, 2006, 130(3-4):218–228.
- [11] Cheng H, Reinhard M. Measuring hydrophobic micropore volumes in geosorbents from trichloroethylene desorption data. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(11):3595–3602.
- [12] Aringhieri R. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils. *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52(6):700–704.
- [13] Kleinedam S, Schüth C, Grathwohl P. Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(21):4689–4697.
- [14] Karapanagioti H K, Kleinedam S, Sabatini D A, *et al.* Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(3):406–414.
- [15] Aochi Y O, Farmer W J. Role of microstructural properties in the time dependent sorption/desorption behavior of 1,2-dichloroethane on humic substances. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(9):2520–2526.
- [16] Guil J M, Perdígón-Melón J A, Brotas de Carvalho M, *et al.* Adsorption microcalorimetry of probe molecules of different size to characterize the microporosity of pillared clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 51(2):145–154.
- [17] Wu Y, Li Z, Xi H. Influence of the microporosity and surface chemistry of polymeric resins on adsorptive properties toward phenol. *Journal of*

- Hazardous Materials, 2004, 113(1-3):131—135.
- [18] Echeverria J C, Morera M T, Mazkiarún C, *et al.* Characterization of the porous structure of soils: adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide (273 K), and mercury porosimetry. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50(3):497—503.
- [19] Setoyama N, Ruike M, Kasu T, *et al.* Surface characterization of microporous solids with He adsorption and small-angle X-Ray-scattering. *Langmuir*, 1993, 9(10):2612—2617.
- [20] Storck S, Bretinger H, Maier W F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 174(1-2):137—146.
- [21] Garrido J, Linares-Solano A, Martín-Martínez J M, *et al.* Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons. *Langmuir*, 1987, 3(1):76—81.
- [22] Omi H, Ueda T, Miyakubo K, *et al.* Dynamics of CO₂ molecules confined in the micropores of solids as studied by ¹³C NMR. *Applied Surface Science*, 2005, 252(3):660—667.
- [23] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7):1723—1732.
- [24] Li J, Werth C J. Evaluating competitive sorption mechanisms of volatile organic compounds in soils and sediments using polymers and zeolites. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(3):568—574.
- [25] De Jonge H, De Jonge L W, Mittelmeijer-Hazeleger M C. The microporous structure of organic and mineral soil materials. *Soil Science*, 2000, 165(2):99—108.
- [26] De Jonge H, Mittelmeijer-Hazeleger M C. Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: Nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(2):408—413.
- [27] Rockne K J, Taghon G L, Kosson D S. Pore structure of soot deposits from several combustion sources. *Chemosphere*, 2000, 41(8):1125—1135.
- [28] Aochi Y O, Farmer W J. Impact of soil microstructure on the molecular transport dynamics of 1,2-dichloroethane. *Geoderma*, 2005, 127(1-2):137—153.
- [29] Li G X. Analytical methods of micropore structure of activated carbon fiber. *New Carbon Materials*, 2001, 16(1):76—79.
- [30] Hu J, Li H, Huang X. Influence of micropore structure on Li-storage capacity in hard carbon spherules. *Solid State Ionics*, 2005, 176(11-12):1151—1159.
- [31] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1):1—11.
- [32] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12):3341—3347.
- [33] Ran Y, Xing B S, Rao P S C, *et al.* Sorption kinetics of organic contaminants by sandy aquifer and its kerogen isolate. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6):1649—1657.
- [34] Weber W J, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(3):881—888.
- [35] Farrell J, Reinhard M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1):63—72.
- [36] Li J, Werth C J. Slow desorption mechanisms of volatile organic chemical mixtures in soil and sediment micropores. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(2):440—448.
- [37] Farrell J, Reinhard M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1):53—62.
- [38] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3):792—799.
- [39] Cornelissen G, Van Noort P C M, Govers H A J. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model

- sorbents. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(20):3124—3131.
- [40] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8):2432—2440.
- [41] Mashayekhi H, Veneman P, Xing B S. Phenanthrene sorption by compost humic acids. *Biology and Fertility of Soils*, 2006, 42(5):426—431.
- [42] Wang X L, Sato T, Xing B S. Competitive sorption of pyrene on wood chars. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10):3267—3272.
- [43] Weber W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(10):1955—1962.
- [44] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd. Londong: Academic Press, 1982. 113.
- [45] Liang C S, Dang Z, Liu C Q. Sorption equilibria of 1,3,5-trichlorobenzene by soil and sediment in water body. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(4):714—719.
- [46] Kilbertus G. Etudes des microhabitats contenus dans les agregats du sol. Leur relation avec la biomasse bacterienne presente et la taille des procaryotes. *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol*, 1980, 17:543—557.
- [47] Liu S L, Luo Y M, Ding K Q, *et al.* Phytoremediation of organic pollutants in soils. *Soils*, 2003, 35(3):187—192.
- [48] Gorres J H, Savin M C, Amador J A. Soil micropore structure and carbon mineralization in burrows and casts of an anecic earthworm (*Lumbricus terrestris*). *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33(14):1881—1887.

参考文献:

- [1] 王庆仁,刘秀梅,崔岩山,等. 土壤与水体有机污染的生物修复及其应用研究进展. *生态学报*,2001, 21(1): 159~163.
- [2] 胡泉,范耀波,王敏键. 影响有机污染物在土壤中的迁移、转化行为的因素. *环境科学进展*, 1998, 7(5):14~22.
- [9] 彭新华,张斌,赵其国. 土壤有机碳库与土壤结构稳定性关系的研究进展. *土壤学报*,2004,41(4):618~623.
- [29] 李国希. 活性炭纤维微孔结构分析方法. *新型碳材料*,2001,16(1):76~79.
- [45] 梁重山,党志,刘丛强. 1,3,5-三氯苯在土壤沉积物水体中的吸附过程研究. *农业环境科学学报*,2004,23(4):714~719.
- [47] 刘世亮,骆永明,丁克强,等. 土壤中有机污染物的植物修复研究进展. *土壤*,2003,35(3):187~192.