

俞晟. 重金属离子对不同非水溶性有机物含量土壤胶体上十溴联苯醚迁移行为的影响[J]. 环境科学研究, 2017, 30(4): 579-585.

YU Sheng. Effects of heavy metal ions on transport of deca-brominated diphenyl ether by soil colloids with insoluble organic matter [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(4): 579-585.

重金属离子对不同非水溶性有机物含量土壤胶体上十溴联苯醚迁移行为的影响

俞 晟

苏州市职业大学环境与检测研究室, 江苏 苏州 215104

摘要: 为了研究复杂土壤环境中非水溶性有机物和重金属离子对 BDE-209(十溴联苯醚)的时空迁移过程和变换规律,在旋转混匀仪[转速为 (30 ± 1.0) r/min、温度为 (25.0 ± 0.5) °C]内避光试验条件下,分析 $V_{\text{水}}:m_{\text{土}}$ 为 5、pH 为 6.8 ± 0.1 条件下,森林土壤和农田土壤中非水溶性有机物含量(分别为 2.2% 和 4.7%)和重金属离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})含量对土壤中 BDE-209 环境迁移行为的影响.结果表明:重金属离子在森林土和农田土土壤胶体上的平衡时间和平衡含量分别为 40、32 h 和 (49.4 ± 1.2) (81.7 ± 1.9) mg/g. 重金属离子对森林土(重金属负荷为 0~60 mg/g)和农田土(重金属负荷为 0~80 mg/g)土壤胶体混凝沉降强弱作用均依次为 Fe^{3+} 最强,其次为 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ;而当森林土重金属负荷为 60~100 mg/g、农田土重金属负荷为 80~100 mg/g 时,森林土和农田土土壤胶体质量浓度分别稳定在 (49.3 ± 1.3) 和 (50.4 ± 1.1) mg/L,致使上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 由 (388.5 ± 13.2) ng/L 分别降至 (24.7 ± 21.7) 和 (25.4 ± 18.8) ng/L. 此外,重金属离子未实现 BDE-209 由土壤胶体向重金属胶体的再分配过程[上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 与土壤胶体质量浓度比值保持在 (493.1 ± 6.8) ng/g],仅通过改变土壤胶体环境行为来影响 BDE-209 迁移过程,进而导致土壤环境中 BDE-209 时空迁移过程与土壤胶体迁移行为一致.

关键词: 土壤胶体; 非水溶性有机物; 重金属离子; 十溴联苯醚

中图分类号: X131.3

文章编号: 1001-6929(2017)04-0579-07

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2017.01.62

Effects of Heavy Metal Ions on Transport of Deca-Brominated Diphenyl Ether by Soil Colloids with Insoluble Organic Matter

YU Sheng

Lab of Environment and Analysis, Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China

Abstract: To illustrate the transport behaviors of deca-brominated diphenyl ether (BDE-209) in soils with different contents of insoluble organic matter, the heavy metal ions Fe^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} with loads of 0-100 mg/g were investigated. The verities of the forest soil colloids ($\leq 1 \mu\text{m}$, insoluble organic matters of 2.2%) and the farmland soil colloids ($\leq 1 \mu\text{m}$, insoluble organic matters of 4.7%) with BDE-209 were carried out to check their transport behaviors with rotary mixers under the conditions of $r = (30.0 \pm 1.0)$ r/min, $T = (25.0 \pm 0.5)$ °C, ratio value of V_{water} and $m_{\text{soil}} = 5$ and $\text{pH} = 6.8 \pm 0.1$. The balance times and the equilibrium contents of the heavy metal ions (Fe^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) were 40 h and (49.4 ± 1.2) mg/g for the forest soil colloids and 32 h and (81.7 ± 1.9) mg/g for the farmland soil colloids, respectively. For the forest soil colloids (loads of 0-60 mg/g) and farmland soil colloids (loads of 0-80 mg/g), the flocculation effects of Fe^{3+} on the soil colloids were best compared with those of Cu^{2+} and Zn^{2+} . For the forest soil colloids with the loads of 60-100 mg/g and the farmland soil colloids with the loads of 80-100 mg/g, the concentrations of the soil colloids were maintained at (49.3 ± 1.3) mg/L and (50.4 ± 1.1) mg/L, respectively. Simultaneously, the BDE-209 concentrations in the supernatants were obviously decreased from (388.5 ± 13.2) ng/L to (24.7 ± 21.7) ng/L for the forest soil colloids and to (25.4 ± 18.8) mg/L for the farmland soil colloids. Moreover, the heavy metal ions did not directly change the BDE-209 transport behaviors by calculating the BDE-209 contents ((493.1 ± 6.8) ng/g) in those soil colloids. The heavy metal ions affected the BDE-209 transport behaviors in the soil environment

收稿日期: 2016-08-16

修订日期: 2016-12-14

基金项目: 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201411054003Y); 苏州市科技局[产业前瞻性应用研究(工业)指导性计划]; 苏州市职业大学校级课题(SVU2015YY02)

作者简介: 俞晟(1981-),男,江苏苏州人,讲师,博士,主要从事土壤中有有机物与重金属污染迁移与转化规律及污染控制研究, yus@jssvc.edu.cn.

mainly by changing the behaviors of soil colloids to move the contaminated soil colloids, freely passing through the porous soil matrix to potentially pollute and threaten other clean and safe districts.

Keywords: soil colloids; insoluble organic matters; heavy metal ions; deca-brominated diphenyl ether

PBDEs(多溴联苯醚)是一类重要的溴代阻燃剂,占溴代阻燃剂总用量的60%,虽然欧美等国家和地区早已禁用一部分PBDEs产品(如十溴联苯醚BDE-209),而转向使用PBDEs替代品,但是PBDEs作为当今主要的溴代阻燃剂,仍被广泛用于纺织、家具、建材、交通工具和电子产品等大量商品中,世界对PBDEs的需求量仍在持续增长^[1-3]. PBDEs因具有较强的疏水性、持久性、生物富集性、生物难降解性和潜在“致癌、致畸、致突变”作用,而被认为是普遍存在的环境污染物之一,已引起人们广泛关注,成为当前一大热点,并已被《斯德哥尔摩公约》列为持久性环境污染物(POPs)^[4-7]. 由于PBDEs溶解度小、辛醇/水分配系数($\lg K_{ow} \geq 5.0$)和有机物吸着系数($\lg K_{oc} \geq 4.5$)较高,因此极易被环境土壤或水体沉积物吸附和富集,故土壤是PBDEs在环境中常见的汇^[1,3,8].

土壤胶体(包括悬浮有机物和无机物,在土壤中最活跃,是水土流失的主要组成部分,粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$)的存在为疏水性有机污染物PBDEs提供了一个可在土壤含水层中进行平衡吸附和迁移的有效路径,使得疏水有机污染物的传输在土壤胶体易化传输条件下得到增强^[9-10]. 由于土壤的复杂性^[3,8,10-12],PBDEs进入土壤后的迁移行为受到吸附、挥发、胶体传输等多种环境行为作用,这些作用相互关联、相互影响,进而导致PBDEs在土壤中迁移过程和行为的阐述不够明晰^[10,13-14]. 土壤有机物因其数量巨大且广泛存在,对地球土壤圈的影响巨大,涉及污染物循环、迁移积累等方面^[4-5,7,10],即疏水分配及极性/极化相互作用可直接影响疏水性有机污染物PBDEs在土壤各组分、不同相间的变化,从而改变其在土壤中的迁移行为^[10,13-14]. 重金属离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})大部分来源于工农业生产过程中废水、废气和废渣等排放,对土壤的污染是一个不可逆过程^[15],但却能有效降低胶体表面 ζ 电位,促进颗粒絮凝^[10,15]. 此外,此类重金属离子易成为电子受体,与富电子物质(如PBDEs)可形成电子供/受体关系,因而可影响疏水有机污染物PBDEs在土壤中的迁移过程^[16-17].

国内外对土壤PBDEs污染已有大量研究,但对其在环境特别是土壤环境中的时空迁移研究尚未完全明确^[3,8,10],此外由于现有土壤环境中十溴联苯醚

BDE-209($\lg K_{oc} > 10$,溶解度 $S_{\text{水}} < 0.1 \mu\text{g/L}$)含量已远高于其他PBDEs化合物^[1-2,5,7],故而有必要探索BDE-209在土壤环境中的时空迁移规律. 同时,种植区和林区(如长江三角洲地区)常因节气变换而进行补充施肥(常为有机肥),以及因季节性降雨量不同(平均水土比为2~7)以及地表水和地下水相互补充交换作用,而导致土壤中非水溶性有机物含量和重金属离子含量有着较显著的空间和时间性差异变化^[17-18],对土壤胶体上十溴联苯醚环境迁移行为的影响研究提出了实际需求. 鉴于此,该研究以BDE-209为对象,分析水土比为5的条件下,森林土和农田土中非水溶性有机物含量和重金属离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})含量对土壤中BDE-209环境迁移行为过程的影响,探究土壤环境中BDE-209时空变化过程和规律,以保障土壤环境安全.

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

BDE-209(TCI,纯度98%)和正己烷(Fisher,99.7%)选购自百灵威(上海)科技有限公司. 试验用甲醇(TEDIA)和水均为HPLC级, FeCl_3 、 CuCl_2 、 ZnCl_2 均为AR级(其中 Cl^- 为土壤中常见简单阴离子).

土壤样品采自苏州上方山风景区植被覆盖良好的土壤($120^\circ 36' \text{N}$ 、 $31^\circ 15' \text{E}$,下称森林土壤),以及苏州东太湖农业灌溉种植土壤($120^\circ 27' \text{N}$ 、 $31^\circ 05' \text{E}$,下称农田土壤),取表层以下10~20 cm土层,含水率分别为 $18.3\% \pm 1.6\%$ 和 $23.7\% \pm 0.7\%$,剔除根茎和土壤动物等,经纯水淋洗($m:V=1:30$,去除水溶性有机物)后于 25°C 避光风干至含水率为 $10.6\% \pm 0.3\%$,研磨和筛分($\leq 1 \mu\text{m}$),测得森林土壤中非水溶性有机物含量为 $2.2\% \pm 0.3\%$ 、pH为 6.8 ± 0.1 ,农田土壤中非水溶性有机物含量为 $4.7\% \pm 0.6\%$ 、pH为 6.8 ± 0.2 ,筛分土样于PTFE袋中避光 -20°C 保藏. 土壤样品本底参数见表1.

1.2 试验仪器

岛津LC-20AT型高效液相色谱仪(配UV检测器),Supelco C18反向柱(Ace 5 C18,150 mm \times 4.6 mm,5 μm particles,Supelco,Bellefonte,PA,USA),热电iCAP RQ型电感耦合等离子体质谱仪,旋转混匀仪,pH仪,旋转蒸发仪,1 μm 塑料筛,高速离心机,分

表1 土壤样品本底参数

Table 1 Background values of the soil samples

参数	检测标准/方法	森林土壤	农田土壤
pH(水土比为1:2.5)	NY/T 1377—2007《土壤 pH 值的测定》	6.8 ± 0.1	6.8 ± 0.2
含水率/%	HJ 613—2011《土壤 干物质和水分的测定 重量法》	18.3 ± 1.6	23.7 ± 0.7
粒径/ μm	AS ¹⁾ 1289.3.6.1—1995《土分类试验测定的标准方法分析土壤颗粒大小分布的筛选》	<6	<6
非水溶性有机物含量 ²⁾ /%	NYT 1121.6—2006《土壤检测 第6部分:土壤有机质的测定》	2.2 ± 0.3	4.7 ± 0.6
$w(\text{BDE-209}) / (\text{ng/g})$	高效液相色谱法	—	—
$w(\text{Fe}^{3+}) / (\text{mg/g})$		0.29 ± 0.11	0.29 ± 0.10
重金属 ³⁾ $w(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mg/g})$	电感耦合等离子体质谱法	0.11 ± 0.03	0.12 ± 0.02
$w(\text{Zn}^{2+}) / (\text{mg/g})$		0.19 ± 0.05	0.17 ± 0.02

注:1) AS 为澳大利亚标准. 2) 非水溶性有机物主要由 C、H、O、N 等元素组成, 各元素含量: $w(\text{C})$ 为 58.5% ± 1.3%、 $w(\text{H})$ 为 7.6% ± 0.8%、 $w(\text{O})$ 为 29.9% ± 2.5%、 $w(\text{N})$ 为 2.2% ± 0.9%、 $w(\text{其他元素})$ 为 1.8% ± 0.6%. 3) 重金属离子含量均以干物质计.

液漏斗, 烧杯, 烘箱等.

1.3 试验过程

受污土样胶体制备: 将 BDE-209 储备液 500 mg/L 用正己烷稀释至 10 $\mu\text{g/L}$, 均匀喷洒至森林土壤和农田土土壤颗粒样品中, 充分混合均匀后放置避光通风处 120 h, 控制 $w(\text{BDE-209})$ (以干物质计) 为 500 ng/g, 待正己烷完全挥发后, 继续静置样品于避光通风处陈化 120 h, 经研磨和过筛 ($\leq 1 \mu\text{m}$), 于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下避光冷冻保藏^[6,10].

BDE-209 含量和迁移试验: 将受 BDE-209 污染的森林土壤和农田土壤样品各 50 g 分别置于一系列 500 mL 螺口管中, 分别对应加入 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属溶液各 250.0 mL, 根据胶体特性, 使其土壤颗粒重金属负荷 (以干物质计) 分别为 0 (对照)、20、40、60、80 和 100 mg/g. 调节溶液 pH 至 6.8 ± 0.1 . 各试验组螺口管螺旋密封, 置于旋转混匀仪中 [转速为 $(30.0 \pm 1.0) \text{ r/min}$, 温度为 $(25.0 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$] 避光试验, 检测溶液中土壤胶体、重金属离子以及 $\rho(\text{BDE-209})$.

土壤胶体及重金属离子含量检测: 将添加重金属离子的受 BDE-209 污染的土样胶体溶液静置 24 h 后取上清液 (pH = 6.8, 记体积 V) 进行二等分 (记体积 V_1 和 V_2 , $V_1 = V_2 = V/2$). 将 V_1 部分离心 (5 000 g、30 min) 后得到的固体经纯水漂洗 3 次后干燥称量 (记质量 M_s), V_1 离心后的液体和 V_2 中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属经取样-消解后用热电 iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪 (Thermo Scientific, USA) 检测 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 、 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Zn}^{2+})$. 因在 pH 为 6.8 的条件下 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 均形成氢氧化物, 故而将 V_1 离心后的液体中各重金属离子折算成重金属氢氧化物质量, 并求和得到总质量 M_{OH1} , 将 V_2 中各重金属离子折算成重金属氢氧化物质量, 并求和得到总质量 M_{OH2} . 按式 (1) 计算上清液中土壤胶体质量浓度

(C_{colloid}).

$$C_{\text{colloid}} = \frac{M_s + M_{\text{OH1}} - M_{\text{OH2}}}{V/2} \quad (1)$$

$\rho(\text{BDE-209})$ 检测: 上清液中 BDE-209 用正己烷萃取 3 次 (二者体积比为 1:1). 萃取液分别经分离、纯化、脱水、浓缩至 1 mL 后, 以岛津 LC-20AT 高效液相色谱仪 (SHIMADZU, Japan) 测定 $\rho(\text{BDE-209})$. 检测条件, $V(\text{甲醇}):V(\text{水})$ 为 95:5, 流速为 1.0 mL/min, 反向柱 Supelco C18 柱温为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 进样体积为 50 μL , 检测波长为 226 nm^[8].

1.4 数据分析

样品至少检测两次, 当两次测定值的差值与其平均值之比不大于 20% 时即满足色谱分析要求, 并对数据进行记录. 所记录数据用 Microsoft Excel 进行计算, 用单边分析法 (ANOVA, SPSS v11.5 for Windows) 对数据进行相关分析, 同组数据间的置信区间为 $P < 0.05$. 所有计算和分析得到数据均用 Origin v7.5 Professional 软件制图.

2 结果与讨论

2.1 重金属离子在土壤胶体上的吸附平衡时间和平衡浓度

土壤胶体 (粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$) 因比表面积巨大 (200 ~ 300 m^2/g)、带有大量负电荷和高度亲水特性 (土壤有机物作用的效果) 等因素^[5,8,10], 可使其具有相当大的反应活性、吸附性和离子交换性^[15,18-19], 故而成为土壤中最活跃的组分^[20-23]. 在土壤 pH 为 6.8 条件下, 有机物解离携带大量负电荷, 可通过吸附和静电作用影响土壤中金属离子含量^[24-26], 因而土壤中非水溶性有机物 (特别是不溶性腐殖酸等) 含量直接影响土壤性质.

由图 1 可见, 土壤胶体中重金属含量与土壤非水溶性有机物含量呈正相关, 主要是因为随着非水溶性

有机物含量的增加,土壤胶体中—COOH、—OH 和 —NH₂ 等功能团的数量也进一步随之增加,因而高含量非水溶性有机物土壤胶体所带负电荷的数量较大,静电作用力也随之增加,所以保存阳离子的能力也强于低含量非水溶性有机物土壤胶体^[4,10,13,26]. 与此同时,非水溶性有机物含量越高,意味着保水量越高,因而需要更多水分来促使土壤胶体形成可自由运动的溶液^[10,18,20]. 故而,农田土土壤胶体上重金属平衡时重金属含量高于森林土土壤胶体. 在森林土中 Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 在土壤胶体上平衡时的含量分别为(49.4 ± 1.0)(49.5 ± 1.3)(49.3 ± 1.2) mg/g [见图 1(a)],而在农田土中三者土壤胶体上平衡时的含量分别为(81.7 ± 3.1)(81.9 ± 1.9)(81.6 ± 3.4) mg/g [见图 1(b)]. 对比图 1(a)(b)可知,虽然土壤胶体对重金属具有选择吸附差异性^[15],但由于试验采用水土比为

5,试验水量超出土壤最大保水量^[13,26],导致试验管中形成胶体溶液,并且胶体溶液随旋转混匀仪的运动而做直线往返运动,重金属离子显现出较强的迁移能力,表现为相同含量非水溶性有机物土壤胶体,在重金属负荷大于平衡含量条件下(对于森林土,重金属负荷量 > 49.4 mg/g;对于农田土,重金属负荷量 > 81.7 mg/g),各重金属平衡含量和平衡时间趋近一致,即在森林土中 Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 在土壤胶体上平衡 40 h 后的平衡含量趋近一致,为(49.4 ± 1.2) mg/g [见图 1(a)],而农田土中 Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 在土壤胶体上平衡 32 h 后的平衡含量趋近一致,为(81.7 ± 1.9) mg/g [见图 1(b)]. 对于不同含量非水溶性有机物土壤胶体,各重金属在土壤胶体上的行为仅存于平衡含量和平衡时间的差异,而吸附平衡效应仍然趋同.

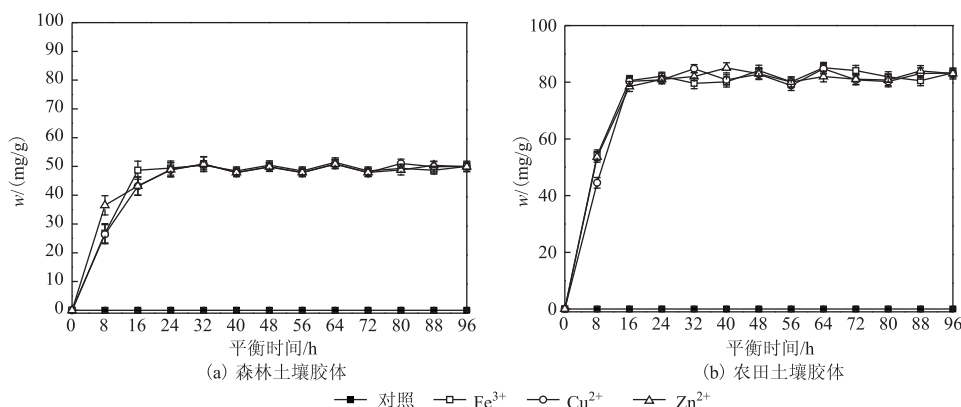


图 1 重金属离子在土壤胶体上的平衡时间与平衡浓度

Fig. 1 Balance times and balance contents of the heavy metal ions on the soil colloids

2.2 重金属离子对土壤胶体质量浓度的影响

土壤胶体通常因外表面电离等作用而存在大量—COO⁻、—O⁻等官能团,因而呈现负电特性,而 Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 因带有正电,可进行电中和,致使土壤胶体双电层得到压缩,进而降低负电土壤胶体粒子的 ζ 电位,减少溶液中胶体颗粒浓度,并且这种混凝沉降效果会随着重金属离子浓度的增加而增强^[10,12,15-16]. 可见,重金属离子可直接影响水体中土壤胶体质量浓度,进而可能改变土壤中 BDE-209 的迁移过程.

由图 2 可见,在森林土中重金属负荷 0 ~ 60 mg/g [见图 2(a)]和农田土中重金属负荷 0 ~ 80 mg/g [见图 2(b)]时,Fe³⁺ 絮凝作用明显强于 Cu²⁺、Zn²⁺,是因为试验用 Fe³⁺ 是一种常规混凝剂,与水进行水解、聚合等反应,进而所形成的絮凝体密实,沉降性能好,因而 Fe³⁺ 可有效降低溶液中土壤胶体质量浓度,而

Cu²⁺、Zn²⁺ 虽带有正电荷,也可以压缩胶体双电层和降低胶体 ζ 电位,但并未显现出良好的混凝沉降作用^[22-23,26-27]. 因此,在森林土中重金属负荷 0 ~ 60 mg/g 时,土壤胶体和总胶体浓度均出现不同程度下降,并且重金属离子对土壤胶体混凝沉降强弱作用依次为 Fe³⁺ 最强,其次为 Cu²⁺、Zn²⁺;当重金属负荷 60 ~ 100 mg/g 时,由于重金属总量超出胶体吸附量,剩余部分离子可在溶液中自由运动,因此重金属对土壤胶体双电层压缩和 ζ 电位降低的效果趋近一致. 在混凝沉降和流体动力学平衡作用下,根据式(1)计算得到 Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 作用下森林土土壤胶体质量浓度稳定在(49.3 ± 1.3) mg/L [见图 2(a)]. 在农田土中重金属对土壤胶体双电层压缩和 ζ 电位降低的过程与森林土中的过程相似,即当重金属负荷 0 ~ 80 mg/g 时,土壤胶体和总胶体浓度也均出现不同程度下降,强弱作用依次为 Fe³⁺ 最强,其次为 Cu²⁺、

Zn^{2+} ;当重金属负荷 80 ~ 100 mg/g 时,溶液中自由运动超出胶体吸附总量的剩余重金属离子,经对土壤胶体双电层的压缩和 ζ 电位的降低,以及混凝沉降和流体动力学平衡作用,通过式(1)计算得到 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 作用下农田土壤胶体质量浓度稳定在 (50.4 ± 1.1) mg/L [见图 2(b)]. 进一步比较图 2(a)(b)可知,虽然土壤非水溶性有机物在一定程度上可认为是表面活性剂,可以起到悬浮和稳定土壤胶体的作用^[9-11],但随着土壤非水溶性有机物

增加,土壤胶体难以相互聚集,需提供更多重金属离子以促使土壤胶体沉降[图 2(a)中沉降稳定时重金属负荷明显低于图 2(b)中沉降稳定时重金属负荷]. 此外,仅当重金属离子在溶液中可自由运移以后[图 2(a)中重金属负荷为 60 ~ 100 mg/g,图 2(b)中重金属负荷为 80 ~ 100 mg/g],重金属离子对森林土和农田土壤胶体的混凝沉降作用差异性无明显区别,导致土壤胶体质量浓度最终稳定在 (49.3 ± 1.3) 和 (50.4 ± 1.1) mg/L.

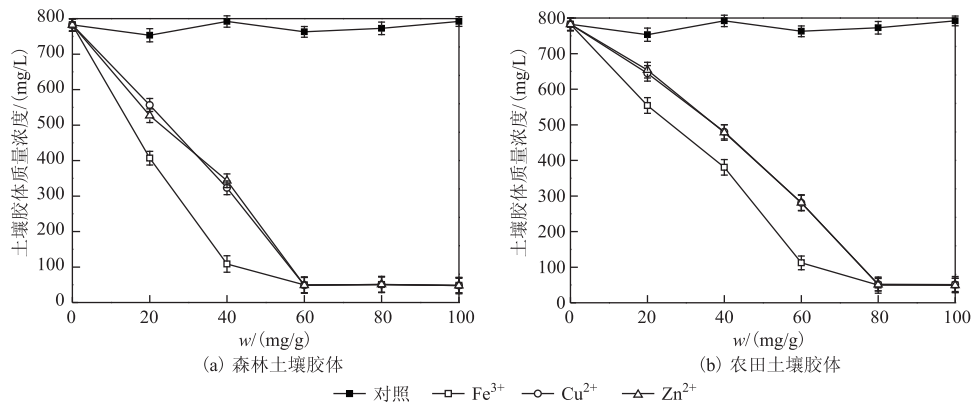


图 2 重金属离子负荷对土壤胶体质量浓度的影响

Fig. 2 Effects of the heavy metal ion loads on the concentrations of the soil colloids

2.3 非水溶性有机物-重金属离子联合作用对 BDE-209 迁移的影响

土壤中非水溶性有机物不仅提高了土壤中有机质含量,同时因其具有巨大比表面积、比表面能和电离等效应,可以直接吸附疏水性有机物(如 BDE-209),以及整合正电荷重金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等)^[5,9,11,16]. 土壤溶液中的重金属离子除了可以有效压缩土壤胶体 ζ 电位而促使胶体絮凝沉淀,还可形成大量重金属胶体而悬浮于溶液中,这些具有空轨道的胶体粒子通过与富电物质的电子供/受体关系,影响土壤中富电物质的迁移转化情况^[10,12,27]. 因此,需要讨论富电疏水性有机物 BDE-209 在非水溶性有机物和重金属离子联合作用情况下于土壤环境介质中的行为过程,进而描述非水溶性有机物和重金属离子对其在土壤环境中的迁移规律.

由图 3 可见,在森林土中当重金属负荷由 0 mg/g 增至 60 mg/g 时,添加 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} (Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 效果无显著差异)上清液中 ρ (BDE-209) 由 (388.5 ± 13.2) ng/L 降至 (24.7 ± 21.7) ng/L;当重金属负荷为 60 ~ 100 mg/g 时, ρ (BDE-209) 稳定在 (24.8 ± 1.7) ng/L [图 3(a)]. 在农田土中当重金属负荷由 0 mg/g 增至 80 mg/g 时,添加 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} (效果无显

著差异)上清液中 ρ (BDE-209) 由 (388.5 ± 13.2) ng/L 降至 (25.4 ± 18.8) ng/L;当重金属负荷为 80 ~ 100 mg/g 时, ρ (BDE-209) 稳定在 (25.6 ± 3.3) ng/L [图 3(b)].

理论上, Fe^{3+} ($3d^5 4s^0$)、 Cu^{2+} ($3d^9 4s^0$)、 Zn^{2+} ($3d^{10} 4s^0$) 等过渡重金属的离子外层轨道处于全空状态,易获得电子而成为电子受体^[10,12,26]. 在水力作用和机械摩擦作用下,当存在可提供电子的富电子化合物,形成因电子供/受体关系和原子/分子轨道重叠(弱配位)化学吸附和伴生物理吸附(如范德华力、氢键等),这些作用力的存在,可与土壤胶体对富电子化合物进行竞争吸附和分配^[12,26]. 同时胶体平衡含量过量部分重金属可存在于溶液中,并且该试验在 pH 为 6.8 的条件下进行,上清液中主要包括重金属氢氧化物胶体(自由胶体和吸附胶体)^[12,27-29]. 因此,虽该试验满足电子供/受体关系和原子/分子轨道重叠(弱配位)化学吸附关系,但由于土壤是一个复杂体系,加之土壤胶体为有机-无机复合的胶体,其物理/化学吸附分配过程更为复杂^[28,30]. 由于非水溶性有机物的存在,提高了土壤胶体有机碳含量,强化了土壤颗粒对疏水有机物 BDE-209 的吸附作用,因此 BDE-209 在胶体主要为疏水分配,并且由于 BDE-209 的 $\lg K_{oc} > 10$,可知溶液中 BDE-209 主要以吸附态存在于胶体

中^[30]. 故而该试验上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 变化趋势与土壤胶体质量浓度变化趋势一致, 并且上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 与土壤胶体质量浓度比值保持在 $(493.1 \pm 6.8) \text{ ng/g}$, 表明 BDE-209 主要吸附于土壤

胶体中[见图 3(a)(b)], 而重金属离子的存在未实现 BDE-209 由土壤胶体向重金属胶体再分配过程, 仅通过改变溶液中土壤胶体质量浓度来影响 BDE-209 在土壤中的浓度和迁移行为。

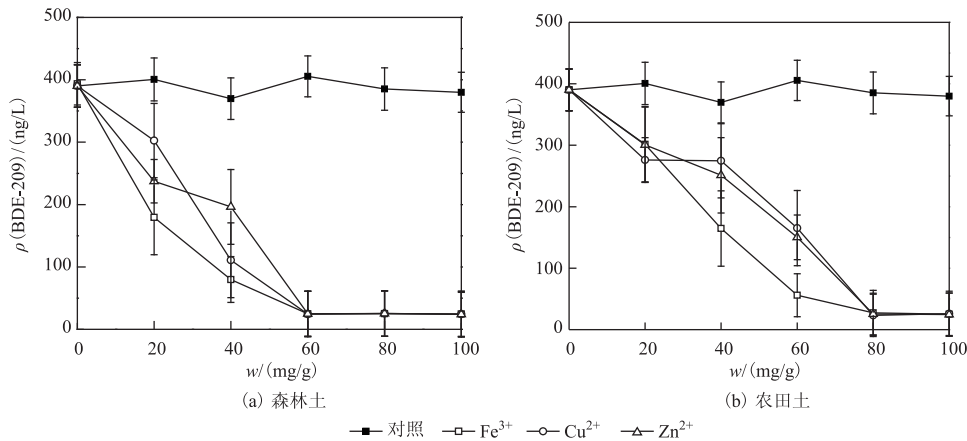


图3 重金属离子负荷对上清液中 BDE-209 迁移浓度的影响

Fig. 3 Effects of the heavy metal ion loads on the concentrations of BDE-209 transports in the supernatants

3 结论

a) 该试验条件下, 重金属离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+}) 在森林土和农田土土壤胶体上平衡时间分别为 40 h 和 32 h, 并且重金属离子在森林土和农田土土壤胶体上平衡含量分别为 (49.4 ± 1.2) 和 $(81.7 \pm 1.9) \text{ mg/g}$.

b) 该试验条件下, 重金属离子对森林土(重金属负荷为 0 ~ 60 mg/g) 和农田土(重金属负荷为 0 ~ 80 mg/g) 土壤胶体混凝沉降强弱作用均依次为 Fe^{3+} 最强, 其次为 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} (Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 混凝沉降效果无显著差异), 并且森林土(重金属负荷为 60 ~ 100 mg/g) 和农田土(重金属负荷为 80 ~ 100 mg/g) 土壤胶体质量浓度分别稳定在 (49.3 ± 1.3) 和 $(50.4 \pm 1.1) \text{ mg/L}$.

c) 该试验条件下, 森林土中重金属负荷由 0 mg/g 增至 60 mg/g 时, 添加 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} (效果无显著差异) 上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 由 $(388.5 \pm 13.2) \text{ ng/L}$ 降至 $(24.7 \pm 21.7) \text{ ng/L}$; 当重金属负荷为 60 ~ 100 mg/g 时, $\rho(\text{BDE-209})$ 稳定在 $(24.8 \pm 1.7) \text{ ng/L}$. 农田土中重金属负荷由 0 mg/g 增至 80 mg/g 时, 添加 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} (效果无显著差异) 上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 由 $(388.5 \pm 13.2) \text{ ng/L}$ 降至 $(25.4 \pm 18.8) \text{ ng/L}$; 当重金属负荷为 80 ~ 100 mg/g 时, $\rho(\text{BDE-209})$ 稳定在 $(25.6 \pm 3.3) \text{ ng/L}$.

d) 试验条件下上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 变化趋势与土壤胶体质量浓度变化趋同, 并且上清液中 $\rho(\text{BDE-209})$ 与土壤胶体质量浓度比值保持在 $(493.1 \pm 6.8) \text{ ng/g}$,

即重金属胶体离子未实现 BDE-209 由土壤胶体向重金属胶体的再分配过程, 而仅通过改变土壤胶体质量浓度来影响溶液中吸附态 $\rho(\text{BDE-209})$ 和迁移行为。

参考文献 (References):

- [1] 曾甯, 姚建, 唐阵武, 等. 典型废旧塑料处置地土壤中多溴联苯醚污染特征[J]. 环境科学研究, 2013, 26(4): 432-438.
ZENG Ning, YAO Jian, TANG Zhenwu, *et al.* Pollution characteristics of polybrominated diphenyl ethers in soils from waste plastic recycling region in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(4): 432-438.
- [2] CAO Zhiguo, YANG Yang, YU Gang, *et al.* Pay attention to the fate of an emerging hazardous waste: PBDE-contaminated indoor dust [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(3): 1895-1897.
- [3] MURALI R, MURTHY C N, SENGUPTA R A. Adsorption studies of toxic metals and dyes on soil colloids and their transport in natural porous media [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(11): 3563-3574.
- [4] 冯承莲, 许宜平, 何悦, 等. 十溴联苯醚 (BDE209) 在虹鳟体内的羟基代谢产物及其对甲状腺激素水平影响的初步研究[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(3): 327-333.
FENG Chenglian, XU Yiping, HE Yue, *et al.* Preliminary research on hydroxylated metabolites of decabromodiphenyl ether and their effects on thyroid hormone in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2010, 5(3): 327-333.
- [5] LINARES V, BELLÉS M, DOMINGO J L. Human exposure to PBDE and critical evaluation of health hazards [J]. Archives of Toxicology, 2015, 89(3): 335-356.
- [6] WANG H M, YU Y J, HAN M, *et al.* Estimated PBDE and PBB

- congeners in soil from an electronics waste disposal site [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 83 (6): 789-793.
- [7] GORGY T, LI L Y, GRACE J R, *et al.* An exploratory investigation on the mobility of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biosolid-amended soil [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223 (5): 2297-2309.
- [8] 俞晟, 肖琳, 朱东强, 等. 超声提取-高效液相色谱检测土壤中十溴联苯醚 [J]. *环境化学*, 2009, 29 (1): 121-125.
YU Sheng, XIAO Lin, ZHU Dongxiang, *et al.* Determination of decabrominated diphenyl ether in soil by ultrasonic extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 29 (1): 121-125.
- [9] DÉKÁNY I, SZEKERES M, MAROSI T, *et al.* Interaction between ionic surfactants and soil colloids: adsorption, wetting and structural properties [J]. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 1994, 95: 73-90.
- [10] EVCI Y M, ESEN F, TASDEMIR Y. Monitoring of long-term outdoor concentrations of PAHs with passive air samplers and comparison with meteorological data [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 71 (2): 246-256.
- [11] YU Sheng, LI Bangyu, CHEN Yihu. Influences of humic acid and fulvic acid on horizontal leaching behavior of anthracene in soil barriers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22 (24): 20114-20120.
- [12] ARAB A, POURAFSHARY P, AYATOLLAHI S H, *et al.* Remediation of colloid-facilitated contaminant transport in saturated porous media treated by nanoparticles [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, 11 (1): 207-216.
- [13] KIM S H, CORAPCIOGLU M Y. The role of biofilm growth in bacteria-facilitated contaminant transport in porous media [J]. *Transport in Porous Media*, 1997, 26 (2): 161-181.
- [14] LIN Qi, XU Xin, BAO Qibei, *et al.* Influence of water-dispersible colloids from organic manure on the mechanism of metal transport in historically contaminated soils: coupling colloid fractionation with high-energy synchrotron analysis [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16 (2): 349-359.
- [15] MA L Q, DONG Yan, ZHOU Qixing. Relation of relative colloid stability ratio and colloid release in two lead-contaminated soils [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2005, 160 (1): 343-355.
- [16] 张小凯, 何丽芝, 陆扣萍, 等. 生物质炭修复重金属及有机物污染土壤的研究进展 [J]. *土壤*, 2013, 45 (6): 970-977.
ZHANG Xiaokai, HE Lizhi, LU Kouping, *et al.* Use of biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants: a review [J]. *Soils*, 2013, 45 (6): 970-977.
- [17] HUANG Jun, YU Gang, YANG Xi, *et al.* Predicting physico-chemical properties of polychlorinated diphenyl ethers (PCDEs): potential persistent organic pollutants (POPs) [J]. *Journal of Environmental Science*, 2004, 16 (2): 204-207.
- [18] MALKOVSKY V I, PEK A A. Effect of elevated velocity of particles in groundwater flow and its role in colloid-facilitated transport of radionuclides in underground medium [J]. *Transport in Porous Media*, 2009, 78 (2): 277-294.
- [19] 褚慧, 宗良纲, 汪张懿, 等. 不同种植模式下菜地土壤腐殖质组分特性的动态变化 [J]. *土壤学报*, 2013, 50 (5): 931-939.
CHU Hui, ZONG Lianggang, WANG Zhangyi, *et al.* Dynamic changes in humus composition in vegetable soils different in cultivation model [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 (5): 931-939.
- [20] ZHANG Wei, TANG Xiangyu, WEISBROD N, *et al.* A review of colloid transport in fractured rocks [J]. *Journal of Mountain Science*, 2012, 9 (6): 770-787.
- [21] WANG Qing, CHENG Tao, WU Yang. Distinct roles of illite colloid and humic acid in mediating arsenate transport in water-saturated sand columns [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226 (5): 129-143.
- [22] 冯绪胜, 刘洪国, 郝京城, 等. 胶体化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-6.
- [23] GONCHARUK V V. Colloid chemistry material science [J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1993, 32 (7): 563-565.
- [24] HOFMANN T, WENDELBOEN A. Colloid facilitated transport of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) to the groundwater at Ma Da Area, Vietnam [J]. *Environmental Science and Pollution Research-International*, 2007, 14 (4): 223-224.
- [25] ZHOU Dongmei, WANG Dengjun, CANG Long, *et al.* Transport and re-entrainment of soil colloids in saturated packed column: effects of pH and ionic strength [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11 (3): 491-503.
- [26] 俞晟, 邹鹏, 肖琳, 等. 4种金属离子对高岭土胶体上蒽分布的影响 [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.
- [27] PETERSSON O. Heavy-metal ion uptake by plants from nutrient solutions with metal ion, plant species and growth period variations [J]. *Plant and Soil*, 1976, 45 (2): 445-459.
- [28] 牛美青, 张伟军, 王东升, 等. 不同混凝剂对污泥脱水性能的影响研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32 (9): 2126-2133.
NIU Meiqing, ZHANG Weijun, WANG Dongsheng, *et al.* Study on effect of chemical conditioning using different coagulants on sludge dewatering performance [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32 (9): 2126-2133.
- [29] YU Sheng, ZOU Peng, ZHU Wei, *et al.* Effects of humic acid and Tween-80 on behavior of decabromodiphenyl ether in soil columns [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69 (5): 1523-1528.
- [30] YU Sheng, ZOU Peng, ZHU Wei, *et al.* Effects of humic acids and microorganisms on decabromodiphenyl ether, 4,4'-dibromodiphenyl ether and anthracene transportation in soil [J]. *Science China: Chemistry*, 2010, 53 (4): 950-968.