

---

# 广州地化所揭示海岸带沉积物有机质结构和微孔在菲和壬基酚吸附中的作用机制

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/9049.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

疏水性有机污染物（HOCs）在环境中的归趋、迁移、生物可利用性和生态毒性至关重要，因此沉积有机质（SOM）对HOCs的吸附机理受到了广泛关注。然而，不同性质的SOM与HOCs间的相互作用以及这些性质的影响仍然需要进一步的研究。高级固态核磁共振波谱技术为推测有机质的化学结构提供了可靠依据，但是运用核磁共振波谱探索海洋沉积物有机质中非水解组分的研究较少。研究表明难降解的沉积有机质的芳香碳含量与其对菲的吸附能力之间存在很强的线性相关性。同时，沉积物的微孔、极性和芳香性对菲和壬基酚吸附过程中扮演了重要角色。在之前研究中， $N_2$ 被广泛用作沉积有机质比表面积（SSA）的标准探针分子。然而，在低温下（77K）， $N_2$ 在大分子表面的灵活性受到极大限制。在平衡时间内， $N_2$ 不能完全进入硬碳（如干酪根、SOM和生物炭）的内部微孔，即 $N_2$ 主要吸附在SOM或者矿物颗粒的外表面。但是，由于SOM在273K下具有较高的活性，因此 $CO_2$ 的扩散受到的阻碍较小。此外，在较高的实验温度下， $CO_2$ 不受分子筛现象的影响，从而 $CO_2$ 可以定量测定灰分含量较高的有机质的内部微孔。研究成果近期发表在国际学术期刊Environmental Pollution（《环境污染》）上。

中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室硕士徐德成和研究员冉勇等研究人员，采集了南海北部海岸带数个海洋沉积物（OS），依次分级为去矿组分（DM）、去游离脂组分（LF）、难降解有机质（NHC）以及碳黑（BC）。运用元素分析和X射线光电子能谱（XPS）表征了沉积有机质的元素组成以及表面官能团（图1）。XPS能谱显示五个不同水动力条件下的难降解有机质的表面元素组成是相似的。主要元素是碳，其次是氧，只有一部分硅元素被检测出。

此外，难降解有机质表面碳元素的含量明显高于其整体的碳含量，表明去矿处理后，矿物残体表面可能被有机质覆盖。运用固态核磁共振技术表征了海洋沉积物的结构。结果表明非极性烷基（0-48 ppm）和芳香碳（包括质子化的芳族C-H，非质子化的芳族C-C和芳族的C-O）是难降解有机质的主要成分，占总碳含量的75%以上。图2显示大陆架沉积物E1-E4中难降解有机质的芳香碳和C/N均呈下降趋势，而脂肪族碳信号逐渐升高，表明陆源有机质的输入逐渐减少。

该研究提出了一种改进的CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

联合吸附方法来获取SOM内部区域的微孔体积，为评估HOCs吸附过程中微孔填充效应的重要性提供一个新的视角，并基于两种类型的HOCs吸附实验数据证明了方法的合理性。建立了不同类型SOM级分对菲和壬基酚的吸附等温线。菲和壬基酚的微孔填充体积与有机质的疏水孔体积之间的相关性表明，填孔机理可解释DM和NHC级分上菲和壬基酚总吸附量的83.7%和86.5%。(O+N)/C原子比与菲和壬基酚的吸附能力呈负相关，表明沉积有机质的极性在吸附过程中也起着重要作用。此外，难水解有机质的芳香碳含量与菲的吸附能力呈显著正相关（图3a），但芳香碳不是NHC组分吸附壬基酚的主要因素（图3b）。类似地，所有级分上菲的非线性因子值与H/C比呈正相关（未列出），这与其他研究一致。因此，SOM级分对菲的非线性吸附受芳香碳的调控。

难水解有机质中壬基酚和菲的log

K<sub>F</sub>

值与其羧基显著负相关（图3c, d），亲水性基团的丰度略有升高（5.1%至7.3%），但是却显著地降低了吸附能力，这再次表明SOM级分的可及性在HOCs吸附中的重要性。

DR吸附模型用于估计Phen和NP的微孔

填充吸附体积（Q<sub>0</sub>

）。该模型可以很好地

拟合吸附数据。对于菲的吸附，DR模型拟合的

Q<sub>0</sub>和D值分别为2.31 × 10<sup>-2</sup>到16.1 μL/g和6.91 × 10<sup>-2</sup>

到0.273。对于壬基酚的吸附，Q<sub>0</sub>和D值的范围分别是0.140至33.1 μL/g以及0.192到0.861。如图4a-

j所示，DR模型对Phen和NP在所

有沉积物组分上的吸附容量（Q<sub>0</sub>，μL/g）与疏水孔体积（V<sub>d</sub>

，μL/

g）有关。在

去除沉积物中的大量矿物

质、脂质、碳水化合物和蛋白质后，Phen的Q<sub>0</sub>

逐渐达到疏水性微孔体积V<sub>d</sub>。NHC级分的Q<sub>0</sub>-DR值大约等于V<sub>d</sub>

值（图4g），并且接近V<sub>0</sub>。

值的一半，这与以前的芳香族有机化合物在合成树脂上的吸附模型一致。但是壬基酚没有观察到这种趋势。NHC级分的Q<sub>0</sub>值高于其相应的V<sub>d</sub>

值（图4h）。DM和LF每个组分的NP-Q<sub>0</sub>值也高于相应的V<sub>d</sub>

值。由于壬基酚在实验温度下是一种有机溶剂，因此，吸附在疏水性微孔中的NP可能导致SOM

颗粒显著膨胀；溶胀作用可能会打开以前无法接近的微孔，并且基质膨胀还意味着一部分吸附能

将以增加的微孔体积的形式转化为熵。

[论文链接](#)

图1：难降解有机质的X射线光电子能谱（来源：Elsevier）

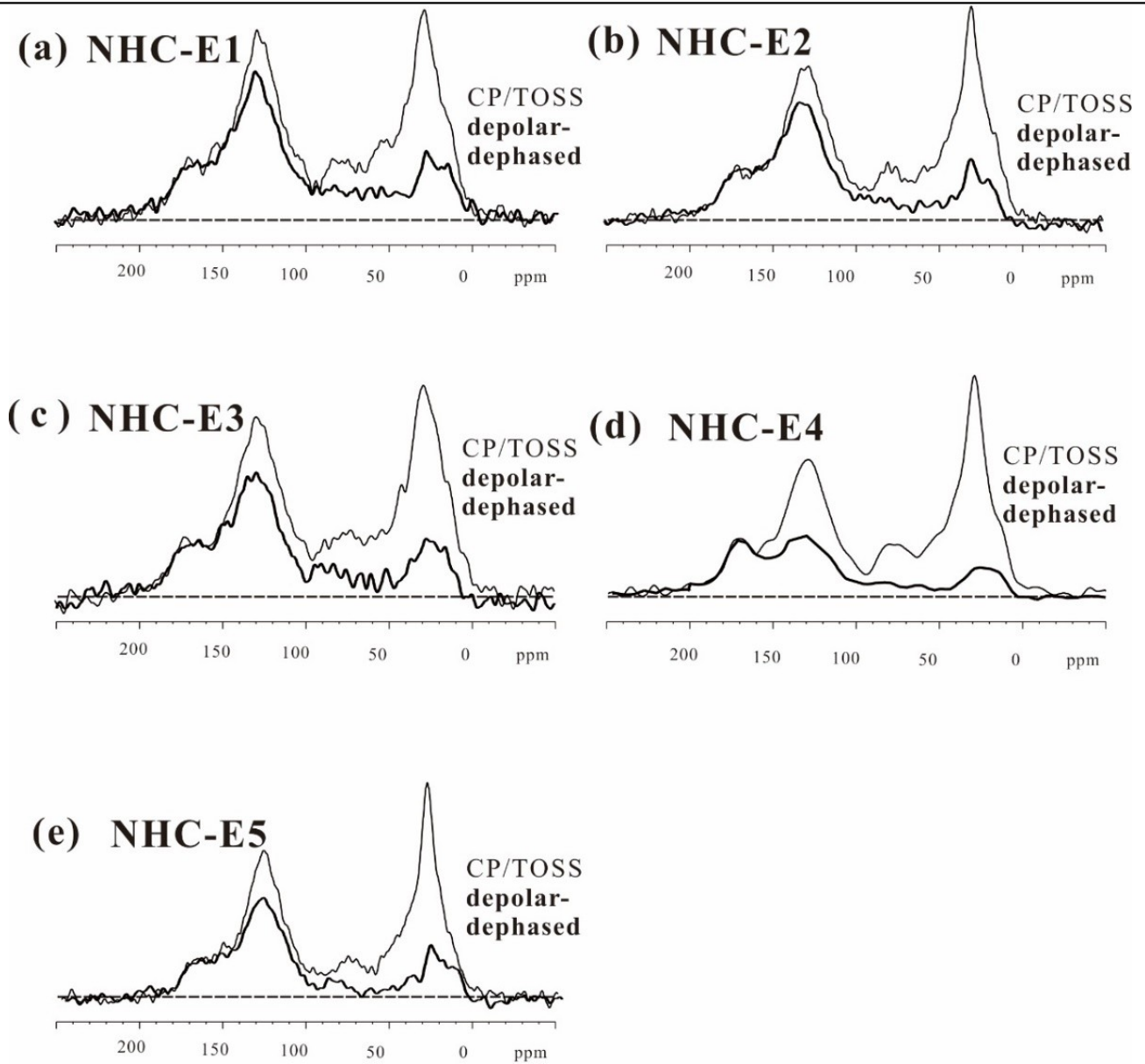


图2：难降解有机质的<sup>13</sup>C NMR全碳谱：其中图中细线代表CP/TOSS图谱；图中粗线代表CP/TOSS/DD（来源：Elsevier）

---

图3：菲和壬基酚的 $K'_F$ 值与难降解有机质的芳香碳含量之间的相关性(a-b)。菲和壬基酚的 $K'_F$ 值以及难降解有机质的COO/N-C=O浓度之间的相关性(c-d) (来源：Elsevier)

---

图4：DR模型拟合的菲和壬基酚的吸附容量 ( $Q_0$ ,  $\mu\text{L/g}$ ) 与所有沉积物组分的疏水孔体积 ( $V_d$ ,  $\mu\text{L/g}$ ) 之间的比较 (来源：Elsevier)

研究团队单位：广州地球化学研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发