

长期石油污染土壤中胡敏酸的结构表征：热分析和软 X 射线近边吸收谱^①

李翠兰¹, 王 帅², 张晋京^{1*}, 高 强¹, 王立春³

(1 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2 吉林农业科技学院植物科学学院, 吉林 132101;

3 吉林省农业科学院农业资源与环境研究中心, 长春 130124)

摘 要：对一口开采约 20 年的废弃油井, 在距离井口 0.5、1.5、3.5、5.5 和 7.5 m 处进行采样, 采用差热-热重分析(DTA-TGA)和同步辐射软 X 射线近边吸收谱(C-1s NEXAFS)方法, 研究了长期不同程度石油污染土壤中胡敏酸(HA)的结构特征。结果表明: 随着与油井口距离的减小, HA 的中温和高温放热峰的反应热及热失重增加, 高温放热峰/中温放热峰比值增大; 软 X 射线近边吸收谱显示, HA 的芳香碳和羧基碳含量增加, 脂族碳含量以及脂族碳/芳香碳比值下降。上述结果说明, 随石油含量增加, HA 的脂族性降低而芳香性增强。C-1s NEXAFS 用于 HA 的结构表征是可行的, 能够揭示出不同程度石油污染土壤中 HA 结构特征的变化规律。

关键词：石油污染土壤; 胡敏酸; 差热分析; 热重分析; 软 X 射线近边吸收谱

中图分类号：S153

石油是人类的主要能源, 同时又是重要的环境污染物。土壤腐殖物质是土壤的重要组分, 化学上可分为胡敏酸(humic acid, HA)、富里酸(fulvic acid, FA)和胡敏素(humin, HM)3 个组分, 它们与石油污染物之间的相互作用关系, 对于该污染物进入土壤后的累积、迁移、转化和生物有效性均至关重要^[1]。在土壤腐殖物质与石油污染物的相互关系中, 起决定作用的是腐殖物质组分中存在的各种有机官能团(它们是腐殖物质具有电性、离子交换性和络合能力等一系列性质的基础), 因此了解这些有机官能团的结构特征是探明石油污染物环境行为和归宿的关键。

应用先进的分析技术, 是土壤腐殖物质结构研究取得突破的关键^[2]。目前, 用于腐殖物质结构表征的方法很多, 包括各种光谱、波谱、质谱和热分析技术等^[3]。与常规光源相比, 同步辐射光源由于其亮度高、频谱宽、准直性高、发散度小以及脉冲、偏振等特性, 具有许多常规光源无法比拟的优越性(如分辨率高、适于小尺寸样品等)^[4], 在土壤和植物科学研究上具有广泛的应用前景^[5], 为探明腐殖物质这种复杂天然超分子有机化合物的化学结构提供了有力的工具。

同步辐射软 X 射线近边吸收谱(C-1s NEXAFS)是原位测定土壤样品中有机碳官能团特征的有效方法, 不受样品中水分和其他元素的干扰, 具有非破坏性的特点; 同时, 该方法与 X 射线显微技术相结合, 能够从空间三维角度探测样品中有机碳官能团的分布特征, 因此较之 NMR 方法具有更大的优势^[6]。目前, 国外已经应用该方法对土壤腐殖物质的有机碳官能团特征进行了少量的研究^[7-9], 但国内尚未开展土壤腐殖物质相关的研究。

在以往的研究中, 我们采用元素分析、傅里叶变换红外光谱和固态 ¹³C 核磁共振方法, 对一处长期受石油污染土壤中 HA 的结构特征进行了研究, 发现石油污染会导致 HA 的脂族性降低而芳香性增强^[1]。本研究中, 我们进一步利用差热-热重分析(DTA-TGA)和同步辐射软 X 射线近边吸收谱(C-1s NEXAFS)方法, 对该土壤中 HA 的结构进行了表征, 目的在于初步探索国内同步辐射技术在土壤腐殖物质结构变化研究中的可行性, 为深入阐明土壤腐殖物质与石油污染物的相互作用关系以及石油污染土壤的修复提供理论依据。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB118600)、公益性行业(农业)科研专项经费项目(201103003)、吉林省博士后基金项目(01912)和吉林农业大学博士基金项目(201216)资助。

* 通讯作者(zhangjinjing@126.com)

作者简介: 李翠兰(1972—), 女, 吉林辽源人, 博士, 讲师, 主要从事土壤化学研究。E-mail: cuilanli@126.com

1 材料与方法

1.1 供试土壤

选择吉林省松原市一口开采约 20 年的废弃油井,分别在距井口 0.5、1.5、3.5、5.5 和 7.5 m 处采集表层(0~20 cm)土壤样品,上述各采样点土壤的石油含量分别为 153.3、148.4、129.2、50.5 和 5.62 g/kg^[1,10]。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤 HA 的分离纯化 参照文启孝^[11]的方法。
1.2.2 土壤 HA 的结构表征 DTA-TGA 用日本岛津 DTG-60 型热分析仪测定,温度范围为室温~600℃,加热速率为 5℃/min,空气气氛,参考物质为 Al₂O₃,分析软件用 TA60 2.10。C-1s NEXAFS 在北京同步辐射装置(BSRF)的 4B7B 软 X 射线实验站测定,将待测样品固定于镀金的样品托上,在<10⁻⁶ Pa 的真空条件下采用全电子产额(TEY)模式进行测量,能量扫描范围为 280~310 eV,扫描步长为 0.1 eV,以邻苯二甲酸作为标准样品,分析软件用 Athena 0.8.056。

2 结果与分析

2.1 土壤 HA 的差热-热重分析

由图 1 可见,所有 HA 的差热分析曲线都有 2 个明显的放热峰,其中 304℃~312℃ 的中温放热峰(放热峰 1)代表多糖热解、酸性官能团脱羧和羟基化脂族结

构脱水^[12],475℃~500℃ 的高温放热峰(放热峰 2)代表胡敏酸羧基和芳香核的裂解^[13]。热重分析曲线表明,HA 反应热发生变化的同时,其重量亦相应损失。

从表 1 可以看到,随石油含量的增加,HA 中温放热峰的反应热和热失重分别由 13.8 kJ/g、25.0% 增加到 24.3 kJ/g、30.2%,高温放热峰的反应热和热失重分别由 6.22 kJ/g、20.5% 增加到 31.9 kJ/g、36.7%,相应的高温放热峰/中温放热峰(即放热峰 2/放热峰 1)比值分别由 0.45、0.82 增加到 1.31、1.22,说明 HA 的羧基和芳香结构比例增大,这与前文中元素组成、红外光谱和核磁共振的分析结果相一致^[1]。

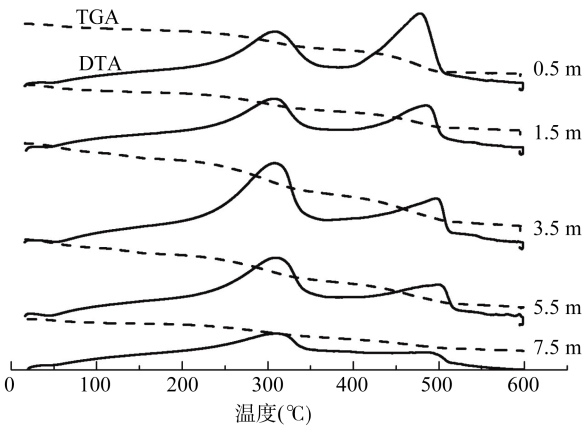


图 1 土壤 HA 的差热分析(DTA)和热重分析(TGA)曲线
Fig. 1 Differential thermal analysis (DTA)-thermogravimetric analysis (TGA) curves of HA examined

表 1 土壤 HA 的差热分析(DTA)和热重分析(TGA)参数
Table 1 Differential thermal analysis (DTA)-thermogravimetric analysis (TGA) parameters of HA examined

距离 (m)	放热峰 1		放热峰 2		放热峰 2/放热峰 1	
	热量 (kJ/g)	失重 (%)	热量 (kJ/g)	失重 (%)	热量	失重
0.5	24.3	30.2	31.9	36.7	1.31	1.22
1.5	18.8	27.3	16.0	24.8	0.85	0.91
3.5	17.7	25.9	9.69	22.5	0.55	0.87
5.5	16.3	26.8	8.08	19.9	0.50	0.74
7.5	13.8	25.0	6.22	20.5	0.45	0.82

2.2 土壤 HA 的软 X 射线近边吸收谱

2.2.1 标准样品的 C-1s NEXAFS 由图 2a 中标准样品的 C-1s NEXAFS 谱可以看到,该谱图在 285.3 和 288.7 eV 处出现两个吸收峰,它们分别代表邻苯二甲酸中苯环和羧基的跃迁,这与国外的研究结果^[7]相一致,表明本试验的 NEXAFS 测试条件是可靠的,能有效区分特征官能团。

2.2.2 HA 的 C-1s NEXAFS 图 2b 是供试土壤 HA 的 C-1s NEXAFS 谱。从图中可以看到,HA 的 C-1s NEXAFS 谱在 285.5、287.8、288.5 和 292.5 eV 处有 4 个明显的吸收峰。根据已有文献并结合标样谱图,285.5 eV 可归属为芳香碳的 1s-π* 跃迁,287.8 eV 归

属为脂族碳的 1s-3p/σ* 跃迁,288.5 eV 归属为羧基碳的 1s-π* 跃迁^[8,14-15],292.5 eV 归属为 C-C 和 C-O 的 1s-3σ* 跃迁^[9]。由于 C-1s NEXAFS 谱在 290.0 eV 以上的跃迁峰形很宽且趋于重叠,因此通常只对 290.0 eV 以下的吸收峰进行半定量分析^[8]。

通过 C-1s NEXAFS 谱图的分峰和积分处理,对土壤 HA 中有机碳官能团的组成进行了半定量分析,结果见表 2。由表 2 可见,土壤 HA 中芳香碳和脂族碳的比例较高,平均占有有机碳官能团总量的 48.8% 和 41.2%;而羧基碳的比例较低,平均占有有机碳官能团总量的 10%,这说明芳香碳和脂族碳是 HA 的主要结构单元。

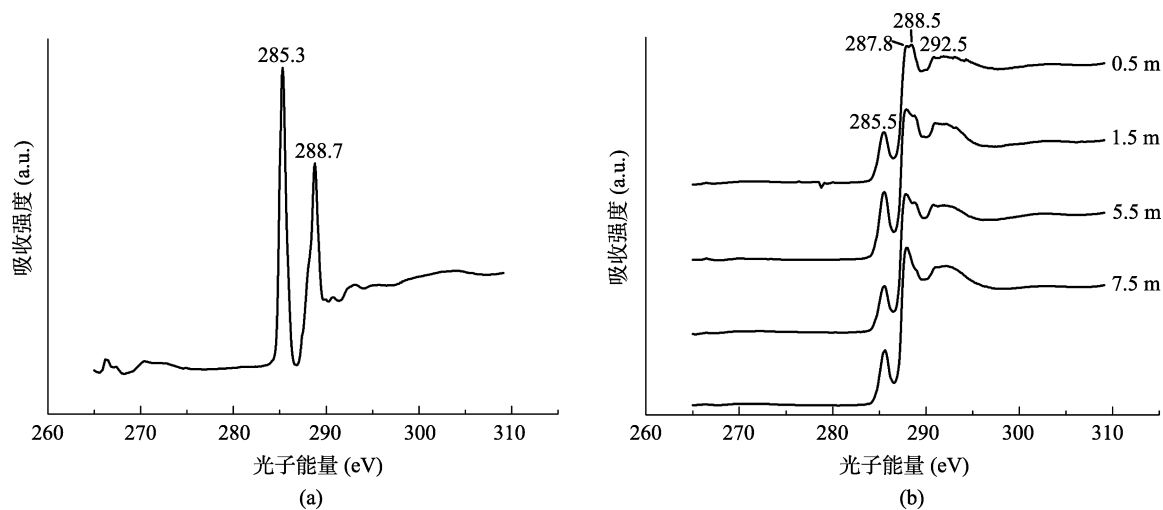


图 2 邻苯二甲酸(a)和土壤 HA(b)的软 X 射线近边吸收谱
Fig. 2 C-1s NEXAFS spectra of phthalic acid (a) and HA examined (b)

表 2 土壤 HA 中有机碳官能团的相对比例
Table 2 Relative proportions of organic carbon functional group from C-1s NEXAFS spectra of HA examined

距离 (m)	芳香碳 (%)	脂族碳 (%)	羧基碳 (%)	脂族碳/芳香碳
0.5	55.1	22.5	22.4	0.41
1.5	48.2	44.6	7.24	0.93
5.5	47.8	45.1	7.11	0.94
7.5	44.2	52.5	3.25	1.19
均值	48.8	41.2	10.0	0.87

随石油含量增加，HA 的芳香碳和羧基碳含量分别由 44.2%、3.25% 增加到 55.1%、22.4%，而脂族碳含量则由 52.5% 下降到 22.5%，从而使得脂族碳/芳香碳比值由 1.19 下降至 0.41，再次表明石油污染导致 HA 的芳香结构比例增加而脂族结构比例降低，其分子结构变得老化，这与我们前述用其他分析方法的结果相一致。由此可见，C-1s NEXAFS 用于 HA 的结构表征是可行的，能够揭示出不同程度石油污染土壤中 HA 结构特征的变化规律。石油污染导致 HA 分子结构变化的原因，一方面可能是由于 HA 分子结合了石油中芳香烃的缘故，另一方面也可能是由于石油通过诱导微生物改变了 HA 分子组成的缘故。

3 结论

通过热分析和同步辐射软 X 射线近边吸收谱的研究表明，随石油污染程度增加，土壤 HA 的脂族性降低、芳香性增强，其分子结构变得老化。应用同步辐射 C-1s NEXAFS 技术，可以用于揭示不同程度石油污染条件下土壤 HA 结构特征的变化规律。

致谢：感谢北京同步辐射装置软 X 射线实验站赵屹东老师在实验过程中给予的帮助。

参考文献：

[1] 张晋京, 奚森, 谢修鸿, 唐丽娜, 宋祥云, 曲晓晶. 长期石油污染土壤中胡敏酸结构特征的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(6): 1 531–1 535

[2] 徐建明, 蒋新, 刘凡, 奚森, 周立祥, 徐仁扣, 徐明岗, 黄巧云, 李航, 何艳. 中国土壤化学的研究与展望[J]. 土壤学报, 2008, 45(5): 817–829

[3] Schulthess CP. Historical perspective on the tools that helped shape soil chemistry[J]. Soil Science Society of American Journal, 75: 2 009–2 036

[4] 马礼敦, 杨福家. 同步辐射应用概论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001

[5] Lombi E, Susini J. Synchrotron-based techniques for plant and soil science: Opportunities, challenges and future perspectives[J]. Plant and Soil, 2009, 320: 1–35

[6] Lehmann J, Solomon D. Organic carbon chemistry in soils observed by synchrotron-based spectroscopy[J]. Developments in Soil Science, 2010, 34: 289–312

[7] Scheinost AC, Kretschmar R, Christl I, Jacobsen C. Carbon group chemistry of humic and fulvic acid: A comparison of C-1s NEXAFS and ¹³C-NMR spectroscopies [A]//Ghabbour EA, Davies G. Humic Substances: Structures, Models and Functions[M]. Cambridge UK: Royal Society of Chemistry, 2001

[8] Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, Liang B, Schäfer T. Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils[J]. Soil Science Society of American Journal, 2005, 69: 107–119

[9] Sedlmair J. Soft X-ray Spectromicroscopy of Environmental and Biological Samples[M]. Germany: Universitätsverlag Göttingen, 2011

[10] 冯君, 唐丽娜, 张晋京, 奚森. 长期石油污染土壤腐殖

- 质组成的研究[J].环境科学, 2008, 29(5): 1 425–1 429
- [11] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984
- [12] Francioso O, Ferrari E, Saladini M, Montecchio D, Gioacchini P, Ciavatta C. TG-DTA, DRIFT and NMR characterisation of humic-like fractions from olive wastes and amended soil[J]. Journal of Hazardardous Materials, 2007, 149: 408–417
- [13] 赵高侠, 张一平, 白锦鳞, 项桂兰, 刁军强. 不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸能态及热分解特性的影响[J]. 土壤学报, 1995, 32(3): 284–291
- [14] Wan J, Tyliczszak T, Tokunaga TK. Organic carbon distribution, speciation, and elemental correlations within soil microaggregates: Applications of STXM and NEXAFS spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 5 439–5 449
- [15] Lehmann J, Solomon D, Brandes J, Fleckenstein H, Jacobsen C, Thieme J. Synchrotron-based near-edge X-ray spectroscopy of natural organic matter in soils and sediments[A]//Senesi N, Xing B, Huang PM. Biophysico- chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems[M]. New York: John Wiley & Sons, 2009

Structural Characteristics of Humic Acids from Long-term Petroleum Contaminated Soil: DTA, TG and C-1s NEXAFS Spectroscopy

LI Cui-lan¹, WANG Shuai², ZHANG Jin-jing^{1*}, GAO Qiang¹, WANG Li-chun³

(1 College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2 Institute of Plant Science, Jilin Agricultural Science and Technology College, Jilin 132101, China; 3 Agricultural Resources and Environments Research Centre, Jilin Academy of Agricultural Science, Changchun 130124, China)

Abstract: An abandoned petroleum well which had been exploited for about twenty years in Songyuan city of Jilin Province, China, was selected to investigate the structural characteristics of soil humic acid (HA) under different petroleum contamination levels. Surface (0–20 cm) soil samples were collected at 0.5, 1.5, 3.5, 5.5 and 7.5 m depths from well head. HA were extracted with 0.1 mol/L NaOH and 0.1 mol/L Na₄P₂O₇ and were characterized with differential thermal-thermogravimetric analysis (DTA-TGA) and synchrotron-based soft X-ray near-edge adsorption (C-1s NEXAFS) spectroscopy. With the decrease in the distance of soil from well head, the reaction heat value and weight loss at both moderate and high temperature exothermic peaks from the DTA-TGA of HA increased, and the heat ratio of the high to moderate temperature exothermic regions increased. The C-1s NEXAFS data suggested that the relative contents of aromatic C and carboxyl C increased, while that of aliphatic C and the ratio of aliphatic C to aromatic C decreased. These results showed that aliphaticity of HA decreased while aromaticity increased with the increase in petroleum content. The results obtained by C-1s NEXAFS spectroscopy were mainly corresponding with those obtained by chemical analysis, thermal analysis, FTIR and ¹³C CPMAS NMR spectroscopy, which indicated that C-1s NEXAFS had a potential in characterizing the structural changes of HA in soil with different petroleum contamination levels.

Key words: Petroleum contaminated soil, Humic acid, Differential thermal analysis, Thermogravimetric analysis, Soft X-ray near-edge adsorption spectroscopy