有機物於改良土壤有機質中傳輸宿命之研究

黃富昌* 徐家駿

南亞技術學院 土木與環境工程系

摘要

水飽和的土壤中，土壤無機質的吸附被大量的水所抑制，因此非離子有機污染物的吸附主要為有機質的分佈作用(Partition)，其吸附等溫線呈現線性。近期不少文獻中指出，非離子有機污染物在極低濃度時，土壤對其呈現非線性的吸附作用；存在其他共同吸附質時，這種非線性吸附作用會被抑制。造成這種現象的原因可能與土壤有機質中存在一些特殊組成有關，進而推測土壤有機質對非離子有機污染物的作用機制應不只一種。本研究以含有大量苯環結構且容易掌握物化特性的染料作為土壤有機質的唯一來源，探討苯環結構間所產生之分子作用力對土壤-水系統中非離子有機化合物傳輸行為之影響。以製備有機質改良土作為化合物之分佈介質，對於相同 NOC 而言，分佈於組成相同但含量不同的土壤有機質之有機碳分佈係數為一常數；不過當有機碳含量低於其作為分佈介質的極限時，非離子有機化合物的有機碳分佈係數會明顯的偏高。

關鍵詞：吸附，分佈，土壤有機質，非離子有機污染物

*Email：fchuang@nanya.edu.tw Tel：03-4361070#5141 Fax：03-4563674

Study the Organic Contaminants Transport on Modifiedclay with Dyes and Surfactant

Fu-Chang Huang*　Jia-Jiun Shiu

Department of Civil and Environmental Engineering, Nanya Institute of Technology, Jhongli, Taiwan

Abstract

The effects of soil structure and chemical properties on the adsorption/desorption of volatile organic compounds were evaluated. The migration and the fates of nonionic organic compounds in soils are found to be highly depended on their vapor-phase sorptive behavior. In aqueous solution, the sorption of nonionic organic compounds (NOCs) on soil occurs mainly by partition into the soil organic matter because the adsorption on soil mineral fraction is strongly suppressed by water. Recently, many researchers have been speculated that the sorption of NOCs on some soils displays a nonlinear sorption isotherm at relatively low concentration. The nonlinear uptake of a solute by soils at low NOCs concentration may be suppressed by other solutes in multiple-solute systems. These observations indicate that more than one mechanism are required to account for the sorption of SOM. This study is to investigate the effects of benzene rings interaction on the transport of nonionic organic contaminants in the soil/water system.Dyes with varied structures were used to consist of soil organic matter that is regarded as the partition medium. The K_{oc} values of an individual NOC remain a constant for the clays with same organic component.

Keywords：adsorption,partition, soil organic matter (SOM),

nonionic organic compounds (NOCs)

*Email：fchuang@nanya.edu.tw　Tel：03-4361070#5141　Fax：03-4563674

壹、前言

近年來，由於有機污染物對土壤的污染日益嚴重，因此有關有機污染物在土壤中的吸附、傳輸及分佈等特性之研究亦日益增加。這些研究成果，大部份均集中於土壤吸附特性之描述及吸附模式之建立，較少觸及吸脫附機制與影響因子之探討。環境中導入污染物質，最後自吸附劑中逸散(或稀釋)出來的快慢與多寡，直接影響到污染物對人類(或生物)衝擊的大小，因此污染物吸脫附機制與影響因子的研究之重要性不言而喻。

一般而言，非離子有機化合物屬於非極性或是弱極性(通常以(O+N) / C，H / O和OC原子比作為極性量測的指標)，在含水環境中很容易與腐植物質(humic materials)鍵結，形成生物較難分解的錯合物，並增加其在環境中移動之能力。過去不少學者，以NOCs在腐植質中的分佈係數K_{oc}值作為參數，探討NOCs在土壤中的分佈行為，提出極性越高的非離子有機化合物($K_{ow} \geqq 10^5$)，越容易與腐植酸和黃酸形成鍵結的論點。最近幾年亦有許多研究顯示，多數學者發現(J. Antelo, etc., 2007；Yang-hsin Shih, 2008；Yili Wang,etc.,2007)，土壤對有機污染物(PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons,多環芳香族碳氫化合物)、BTEX(benzene(苯)、toluene(甲苯)、ethylbenzene(乙苯)and xylenes(二甲苯))的吸持亦與土壤有機質中芳香性有機化合物有關，然而土壤有機質分子量大、結構極為複雜，難以定性、分析與分離，對於有機污染物(PAHs、BTEX)迥異於其他疏水性非離子有機化合物的分佈行為，不能光以苯環含碳比例不同或是簡單的吸附模式而獲得完整且合理的解釋。

本研究以藉由陽離子交換製備之各種蒙脫土、以及具不同有機質含量的改質土壤(以含有大量苯環結構且容易掌握物化特性的染料及界面活性劑(Bernd,etc.,2007；B.H. Hameed,2007)作為土壤有機質的唯一來源，藉以單純化土壤有機質的結構與含量，進一步減少土壤有機質之變異性，增加土壤有機質的含量)為吸附劑，選擇不同分子結構的有機化合物(BTEX)做為吸附質，進行一系列等溫吸脫附實驗，探討不同官能基所產生的分子作用力對土壤中非離子有機化合物傳輸行為之影響，釐清不同結構非離子性有機化合物於組成互異之土壤有機質間的分佈行為，以確實掌握有機污染物在環境中之流佈。

貳、文獻探討

一、土壤與界面活性劑間的作用

界面活性劑在水/土壤系統中可能存在的分子型態如下：(1)水溶性單體、(2)水溶性微胞、(3)吸附性單體、(4)半微胞、(5)吸附性微胞、(6)小表面聚合物。微胞在水溶液中提供疏水性的有機假相，產生增溶效應，使得溶液中界面活性劑濃度大於臨界微胞濃度(Critical Micelle Concentration, CMC)值時，低水溶解度的有機物質溶解度增加。土壤吸附界面活性劑後土壤的性質可能改變，使原本疏水性的土壤變成親水性，或將原本親水性的土壤變成疏水性的吸附介質。在濃度較低時界面活性劑散佈在土壤的表面，界面活性劑分子間互不影響；當濃度漸漸增加時，由於吸附在土壤表面的界面活性劑疏水基分子間相互的作用及相鄰分子的擠壓，使得界面活性劑分子產生了排列的效果，親水端吸附在土壤表面，而疏水端朝向溶液，此種現象稱之為半微胞(Hemimicelle)。當溶液濃度持續增加，溶液中的界面活性劑疏水基會與吸附於土壤表面的界面活性劑疏水基作用，使得在土壤吸附的界面活性劑半微胞上再吸附一層界面活性劑，其親水基朝向溶液，而疏水基與半微胞界面活性劑的疏水基結合，形成吸附性微胞(Admicelle)。圖 1 顯示土壤吸附界面活性型態。

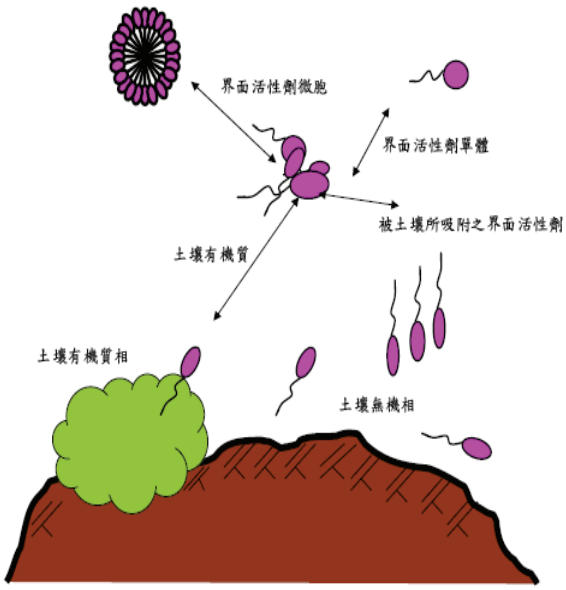


圖 1 土壤吸附界面活性劑之型態示意圖
(有機污染物宿命研究群自繪)

二、溶解度參數

溶解度參數來自於分子內聚能密度之概念，將分子內聚能值開根號而得之。可用來直接觀察溶質與溶劑的溶解情形，溶質與溶劑之溶解度參數值(δ)越相近則越容易互溶。$\delta = (CED)^{\frac{1}{2}} = (\frac{\Delta E_V}{V})^{\frac{1}{2}} = (\frac{D(\Delta H_V - RT)^{\frac{1}{2}}}{M})[=](\frac{cal}{cm^3})^{\frac{1}{2}}$；$CED$：為內聚能密度(cohesive energy density)；$vE\Delta$：為汽化時莫耳內能變化(cal/g・mole)；V：為液體的莫耳體積(cm^3/ g・mole)；ΔHv：為有機化(g/m^2)合物汽化時之熱焓；D：密度

(g/ cm^3)；M：分子量(g/ mol)；T：凱氏溫度(K)。溶解時的內能變化表示：$\Delta H \cong \Delta E = \varphi_1\varphi_2(\delta_1-\delta_2)^2$ (cal/cm^3)；H、E 分別表示溶解過程中之熱焓與內能，當溶劑與溶質間的溶解度參數越相近，ΔH 降到最小，則溶解將達到最大。但是 ΔE 一般是無法獲得，故可藉由 Small's 莫耳引力常數計算溶解度參數：S=(DEG/)M；D：密度(g/cm^3)；M：分子量(g/mol)；G：莫耳吸引力常數(Handbook,1998)。

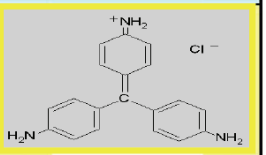
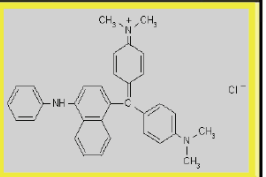
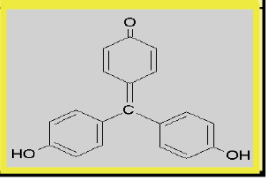
參、材料與方法

一、實驗材料

(一)吸附劑

本研究用一般土壤及鈣-蒙脫土為土樣，並用鈣-蒙脫土備製含不同交換性陽離子(Ti-,Cu-,Fe-,Ni-)之黏土土樣；另以含有大量苯環結構且容易掌握物化特性的染料作為土壤有機質的唯一來源，藉以單純化土壤有機質的結構與含量，進一步減少土壤有機質之變異性，增加土壤有機質的含量。以不同有機質含量之改質土壤為吸附劑。本研究中選用之代表性多苯環有機化合物為染料，其在本研究中扮演角色為已知結構的土壤有機組成。選用水溶解度較高而環數不同之陽離子性染料：Basic Fuchsin與Victoria Blue B，以及三苯環結構之非離子性染料：Rosolic Acid。染料之基本性質如表1所示。

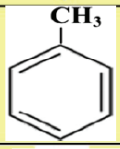
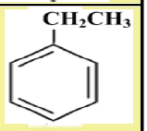
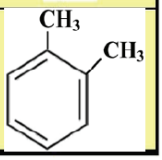
表1 選用染料之基本性質

性質 / 染料	CAS NO.	離子性	分子式	分子量	λ_{max} (nm)	飽和水溶解度(mg/L)	結構
Basic Fuchsin	[569-61-9]	陽離子	$C_{19}H_{18}ClN_3$	323.83	538	2152	
Victoria Blue B	[2580-56-5]	陽離子	$C_{33}H_{32}ClN_3$	506.1	617	359	
Rosolic Acid	[603-45-2]	非離子	$C_{19}H_{14}O_3$	290.32	475	100	

(二)吸附質

選用不同分子結構的有機化合物(BTEX)做為吸附質，如表 2 所示。

表 2　BTEX 基本性質

化合物	分子式	Solubility(mg/L)	CAS NO.	分子量	結構
Benzene	C_6H_6	1780	71-43-2	78.11	
Toluene	$C_6H_5CH_3$	515	108-88-3	92.13	
Ethylbenzene	$C_6H_5C_2H_5$	152	100-41-4	106.2	
o-Xylene	$C_6H_4(CH_3)_2$	178	95-47-6	106.2	

二、研究方法

(一)製備蒙脫土實驗

本研究使用金屬陽離子進行置換，以探討不同結構蒙脫土對於污染物吸附行為的影響，其製備流程如圖 2 所示。

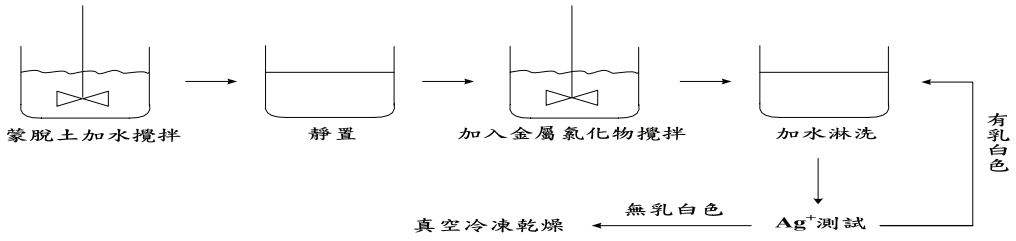


圖 2 金屬陽離子蒙脫土製備流程示意圖

(二)染化蒙脫土改質實驗

本研究使用陽離子性染料對蒙脫土進行染化，以探討不同有機質蒙脫土對於污染物吸附的影響，其製備流程如圖 3 所示。

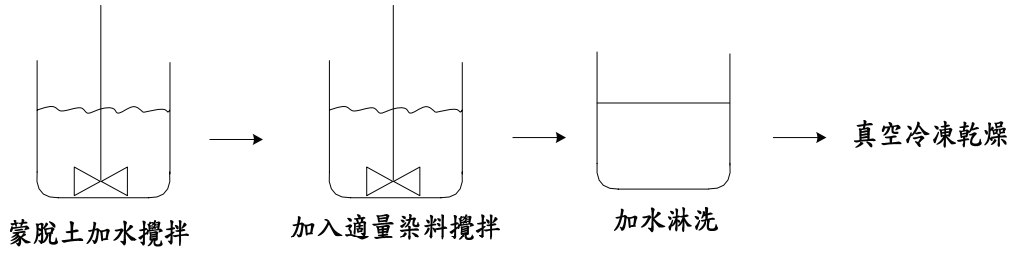


圖 3 染化蒙脫土流程示意圖

肆、結果與討論

一、溶解度參數之計算

聚合物的蒸發熱與溶解過程中的內能變化量不易求得，可利用 Small's 莫耳引力常數(Small's molar attraction constants)來估算有機化合物在 298K 時的溶解度參數(δ)：$\delta = D\sum G/M$。其中，D 與 M 分別為密度(g/cm^3)與分子量(g/mol)，G 為莫耳吸引力常數(molar-attraction constant)。根據 Small's 莫耳吸引力常數我們可以計算出實驗材料的溶解度參數。各種化合物之溶解度參數(δ)計算式如下：

1. Basic Fuchsin：$\delta = D\sum G/M = 1.22(226.5\times3+250+735\times3+28)/323.8 = 11.9$
2. Victoria Blue B：

   $\delta = D\sum G/M = 1.26(735\times4+111\times4+180+61\times2+214\times4+28+250)/506.1 = 12$
3. Rosolic Acid：$\delta = D\sum G/M = 1.35(98+735\times2+171\times2+19+111\times4+263)/29032 = 12.2$

表 3 實驗材料之溶解度參數表

	多苯環有機化合物(染料)		
名稱	Basic Fuchsin	Victoria Blue B	Rosolic Acid
$\delta(Cal.cm^{-3})^{1/2}$/mole	11.9	12	12.2

二、製備蒙脫土之基本性質

將鈣-蒙脫土置於1N過渡金屬氯化物(氯化銅、氯化鐵、氯化鈦)溶液中，攪拌反應24小時，過渡金屬陽離子藉由陽離子交換置換至黏土表面，經過濾、淋洗、冷凍乾燥，再利用王水、酸性或氫氟酸消化方法將土樣消化，以AA(Atomic Absorption Spectrophotometer)量測黏土表面之銅、鐵和鈦金屬陽離子含量。圖4顯示四種黏土礦物在溫度77K下氮氣的吸/脫附等溫曲線均呈現S形，屬於單層吸附飽和後會繼續穿透的多層吸附行為，此類型之等溫吸附曲線在低壓時之吸附量較低，越接近飽和蒸氣壓有越大的吸收量($P/P_o \rightarrow 1$)。使用適用於描述發生在中孔隙(20

～500Å間的孔洞)內之毛細冷凝的Kelvin方程式，將氮氣等溫吸附數據加以計算，得知土樣的孔隙比表面積及體積隨孔隙大小分佈的情形，土樣之孔徑分佈(Pore Size Distribution, PSD)運算結果如圖5所示。圖6為ln(N/N_m)與ln (ln (P_o/P))之關係圖，圖中實驗曲線和直線迴歸相重疊之部分代表碎形存在之範圍。四種蒙脫土之XRD(X-ray Diffraction)量測結果如圖7所示，由X-ray繞射圖譜中顯示，在5~6度的地方繞射峰有增加的趨勢，可明顯看見以銅、鐵金屬陽離子置換鈣-蒙脫土而成的銅-蒙脫土及鐵-蒙脫土的結晶峰強度變強，而鈦-蒙脫土其反射波強度不強(結晶峰強度順序：銅-蒙脫土＞鐵-蒙脫土＞鈣-蒙脫土＞鈦-蒙脫土)。

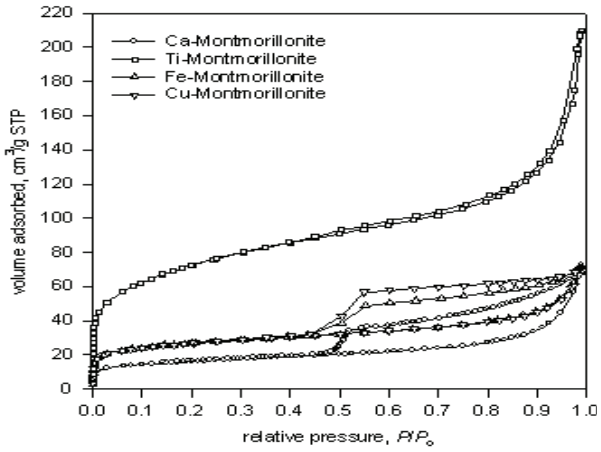


圖4 過渡金屬陽離子蒙特石對氮氣的吸/脫附等溫曲線

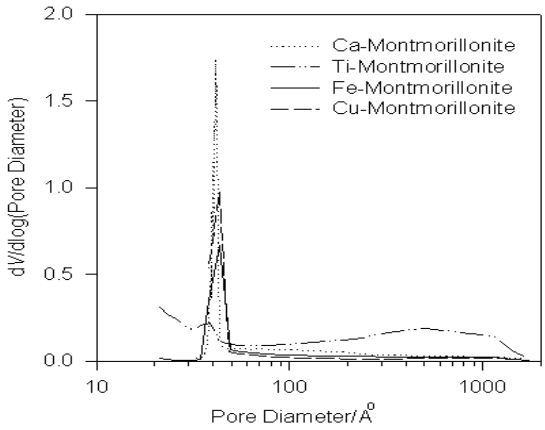


圖5 土樣孔徑分佈圖

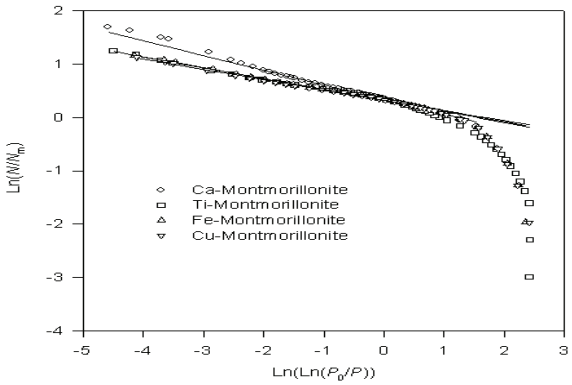


圖 6 實驗數據和碎形 FHH 方程式之擬合圖

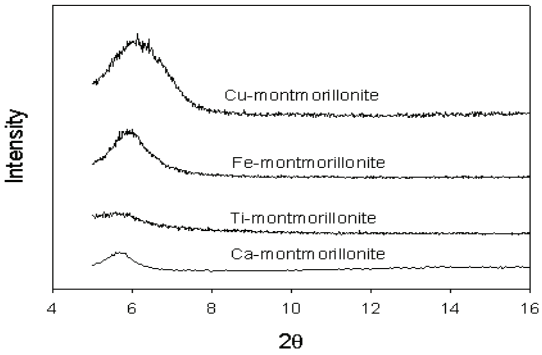


圖 7 不同表面特性黏土之 XRD 繞射圖譜

三、水溶液中BTEX萃取

非離子有機污染物 BTEX 在水溶液中溶解度低，以至於在水溶液中萃取率會不理想，其水溶解度大小為 Benzene ＞ Toluene ＞ o-Xylene ＞ Ethylbenzene，圖 8 顯示出萃取率大小為 Benzene ＞ Toluene ＞ o-Xylene ＞ Ethylbenzene，可以見得水溶解度影響著萃取效率，隨著濃度越增加影響越大。

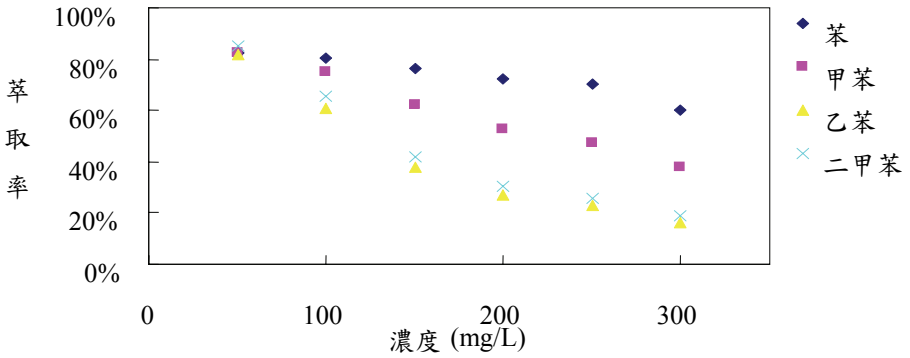


圖 8 水溶液中 BTEX 之萃取率圖

四、界面活性劑對 BTEX 的增溶效應

含苯環之界面活性劑(Triton X-100)，臨界微胞濃度(CMC)為 130 mg/L，不同的 CMC 濃度對 BTEX 的溶解度如圖 9 所示。添加適當濃度的界面活性劑可以明顯的改善 BTEX 的水溶解能力，圖 10 為不同濃度的 BTEX 在 0.5 CMC Triton X-100 的溶解曲線圖，在不同濃度下其溶解度成線性關係。

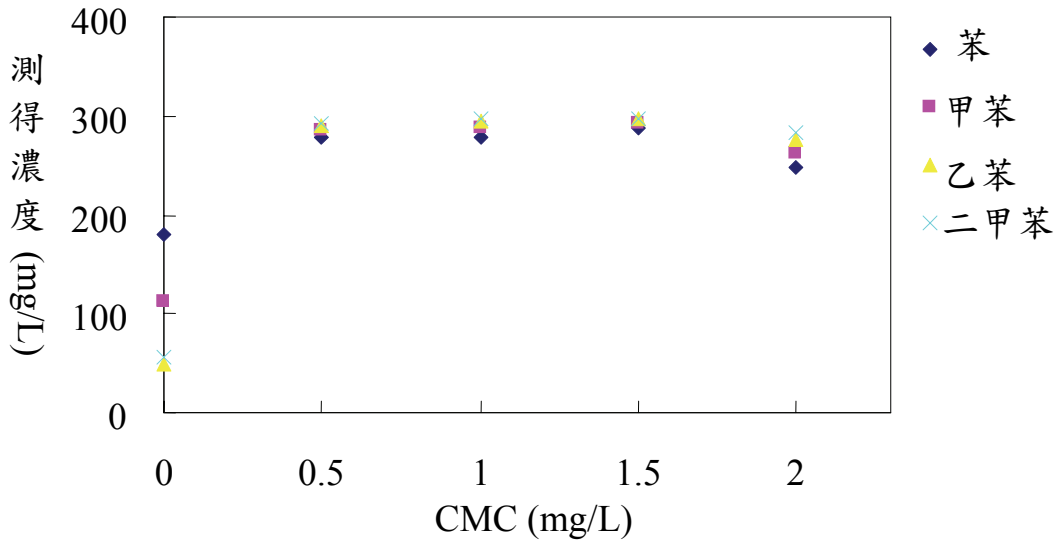


圖 9 不同界面活性劑濃度對 300 mg/L BTEX 之曲線圖

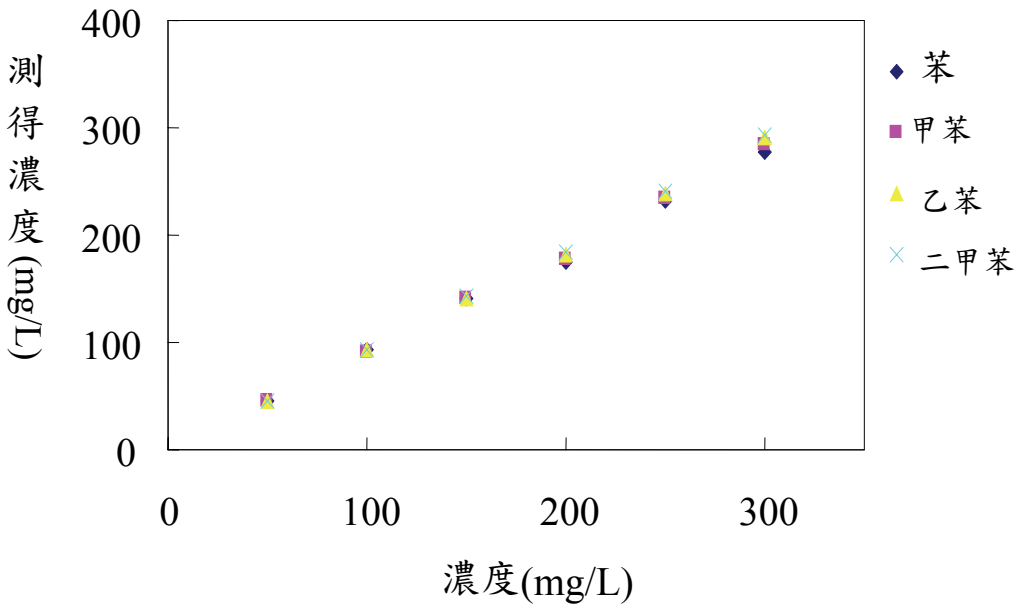


圖 10　0.5 CMC Triton X-100 對 BTEX 之增溶曲線圖

五、鈦蒙脫土對 BTEX 的吸附

探討不同 BTEX 濃度於鈦蒙脫土之吸附行為，其吸附行為和鈣蒙脫土類似，但濃度要超過 100 mg/L 才可明顯分辨出 BTEX 吸附能力大小。濃度變化曲線如圖 11 所示。

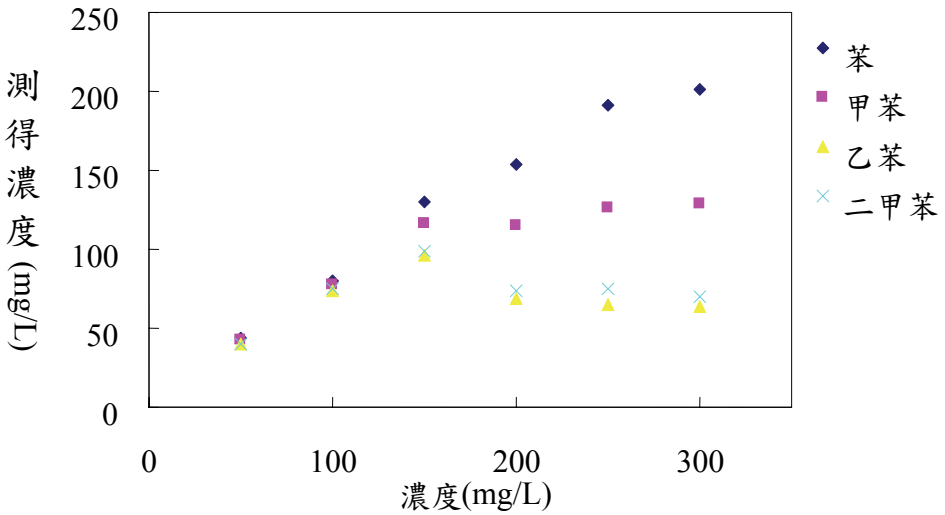


圖 11　BTEX 在鈦蒙脫土濃度變化曲線圖

六、染化後蒙脫土對 BTEX 的吸附

(一)Basic Fuchsin

此為一陽離子性的紅色染料，對水溶解度為 2152 mg/L，探討不同 BTEX 濃度於染化後蒙脫土之吸附行為，藉由染料吸附於蒙脫土表面來增加蒙脫土有機質含量，但其吸附能力較鈣蒙脫土低，表示出染料降低了 BTEX 的吸附量。BTEX 在 Basic Fuchsin 染化蒙脫土濃度變化曲線如圖 12 所示。

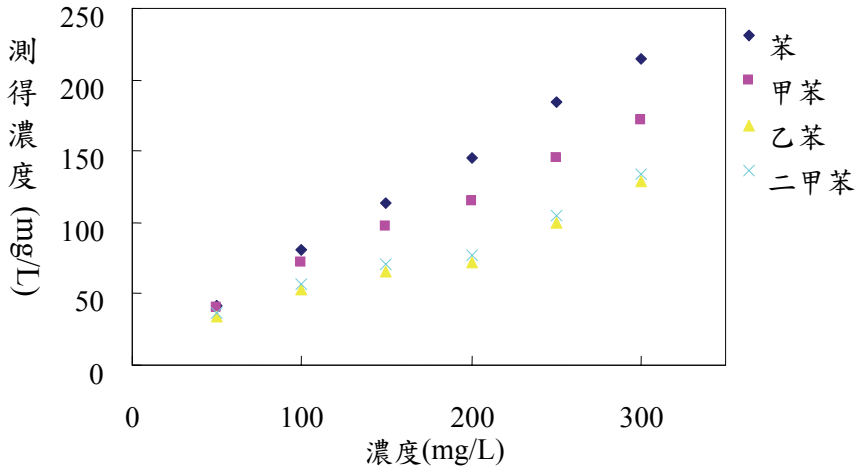


圖 12　BTEX 在 Basic Fuchsin 染化蒙脫土濃度變化曲線圖

(二)Victoria Blue B

此為一陽離子性的藍色染料，對水溶解度為 359 mg/L，探討不同 BTEX 濃度於染化後蒙脫土之吸附行為，其對 BTEX 吸附特性和 Basic Fuchsin 相當類似。BTEX 在 Victoria Blue B 染化蒙脫土濃度變化曲線如圖 13 所示。

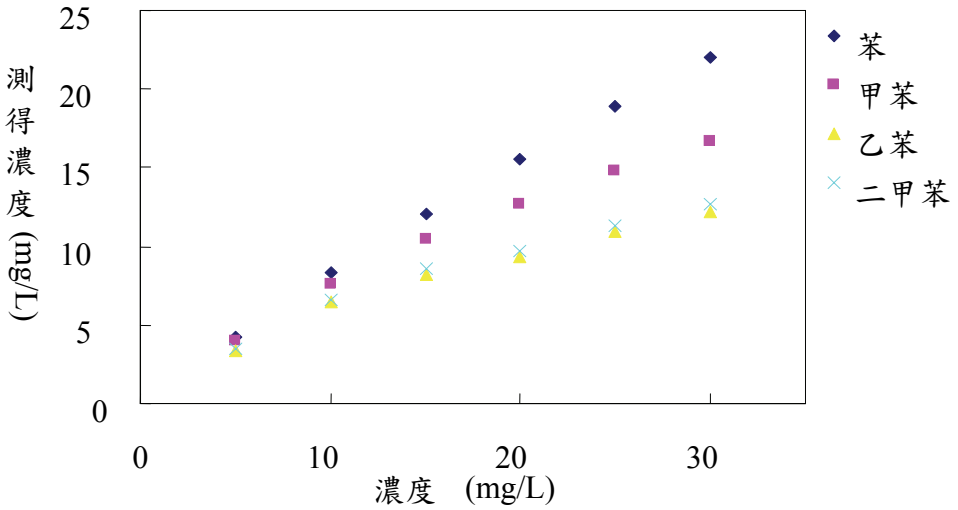


圖 13　BTEX 在 Victoria Blue B 染化蒙脫土濃度變化曲線圖

伍、結論

1.交換性金屬陽離子的原子半徑越大時，所測得黏土 BET(Brunauer-Emmett-Teller)表面積越小；相對的，當表面交換性金屬陽離子的原子半徑越大時，其所測得的孔徑值越大。

2.溶液中添加界面活性劑濃度高於其臨界微胞濃度時，非離子有機污染物之溶解度有明顯的增加趨勢；但當界面活劑添加濃度低於其臨界微胞濃度時，增溶效果則較不顯著。

3.蒙脫土對兩種陽離子性染料-三苯環 Basic Fuchsin 與五苯環 Victoria Blue B 的吸附為單層吸附模式，而 Victoria Blue B 的分子式較為複雜、分子量也較大，若同樣吸附一個染料分子，分子量較大的染料會使得吸附的質量較多。

4.土壤有機組成為三環 Basic Fuchsin 與五環 Victoria Blue B 且土壤中有機碳含量不至於過低的情況下，苯的有機碳分佈係數明顯較大。推論為苯平面分子結構之苯環與 SOM 中的 aromatic components 產生 π-π 鍵作用力，使得苯更易於分佈。

陸、參考文獻

1.Bernd Lennartz , Xavier Louchart ,2007,“Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils,” Environmental Pollution, 146, pp.180-187.

2.B.H. Hameed, 2007,“Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, ” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 307, pp.45-52.

3.Handbook of CHEMISTRY and PHYSICS, 68th, 1998, CRC Press. CRC Handbook of Solubility Parameter on Other Cohesion Parameters.

4.J. Antelo, F. Arce , M. Avena, S. Fiol, R. López , F. Macías, 2007,“Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate, ” Geoderma, 138, pp.12-19.

5.Yang-hsin Shih, 2008,“Sorption kinetics and thermodynamics of trichloroethylene in umic acid,” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 317, pp.159–163.

6.Yili Wang , Baiyu Du, Xiaomin Dou, Jie Liu, Baoyou Shi, Dongsheng Wang, Hongxiao Tang, 2007, “Study on the pore surface fractal dimension and surface acid–base properties of natural particles around Guanting reservoir,” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 307, pp.16-27.

誌謝

本研究之經費由國科會計畫編號 98-2221-E-253-004-MY2 補助。