

腐殖质及其在环境污染控制中的作用

清华大学环境工程系 蒋展鹏 廖孟竹*

摘要: 腐殖质对于人类与环境,既有利,也有害。本文详细地介绍了腐殖质的分类、结构和性质,并从水处理、天然水污染过程化学、污染物质土地处置等方面阐述了腐殖质在环境污染控制中的作用,同时提出了腐殖质环境效应的研究方向。

一、前言

腐殖质(humus)是由动植物残体经过一系列物理的、化学的、生物的作用后形成的稳定的高分子聚合物。它广泛地存在于土壤、泥炭、褐煤、地面水和河流、湖泊的底泥中。有些学者认为,在天然水和土壤所含的有机物质中,腐殖质占了一半以上。这类化合物中存在着许多活性官能团,并具有较高的自由基浓度,表现出有强烈的吸附性能和络合能力。在各行各业中,腐殖质有着广泛的用途,如可用作土壤的改良剂、表面活性剂、各种添加剂、除垢剂和重金属离子的捕集剂等等。此外,我国药用腐植酸也有着悠久的历史,它具有收敛止血、消炎镇痛和去腐生肌等功能。

随着人们对腐殖质化合物结构性能研究的开展,越来越认识到它在环境中具有很重要的意义,有必要对它在环境污染控制中的作用进行深入的研究。本文拟在介绍腐殖质的分类、结构性能和它在环境污染控制中作用的基础上,对进一步研究的方向提出一些粗浅的看法,以期能引起重视。

二、腐殖质的分类、结构和性质

动植物的残体经过微生物分解,逐渐腐化形成腐殖质。它的分子量分布范围广泛,可从几百至上百万左右。

腐殖质一般可分为胡敏素(humin)、富里酸(fulvic acid)、腐植酸(humic acid)和吉马

多美朗酸(hymathemelanin acid)四部分。由于腐殖质的成因不同,或是取样地点和方法各异,腐殖质的组成和性质很难呈均一性。上述各部分之间的界限也较难给出明确的定义。图1画出了从土壤中提取出各类腐殖质化合物的方法和各类物质相应的名称。

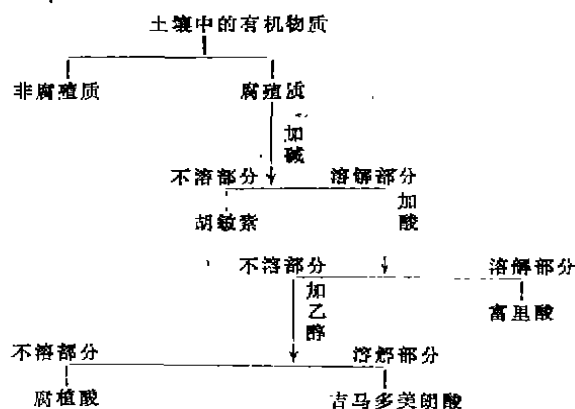


图1 腐殖质的分类

腐植酸和富里酸在腐殖质化合物中占有很大的比例,它们的分离和提纯亦较容易,因此人们一般所指的腐殖质即是指腐植酸或富里酸,或者两者的混合物。本文也主要讨论这两部分。

已有的研究表明,腐植酸和富里酸之间的性质差别不大,只是前者在酸性条件下的溶解度较小,各种官能团的含量亦有所差异。表1列出了这两种物质的主要元素和官能团的分析结果。

腐殖质大分子化合物一般由两部分组成:一部分是外壳,包括吸附的各种化合物和这些

*现在中国市政工程西南设计院科研所工作。

表 1 腐植酸和富里酸的物理化学性质

性 质	腐 植 酸	富 里 酸
元素成份(按重量%计)		
C	50~60	40~50
H	4~6	4~6
O	30~35	44~50
N	2~4	<1~3
S	1~2	0~2
在强酸(pH=1)中的溶解性	不可溶	可 溶
分子量范围	几百~	180~10000
官能团分布(在所指的官能团上氧的百分数)		
羧基 $-\text{COOH}$	14~45	58~65
酚 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	10~38	9~19
醇 $-\text{C}-\text{OH}$	13~15	11~16
羰基 $-\text{C}=\text{O}$	4~23	4~11
甲氧基 $-\text{O}-\text{CH}_3$	1~5	1~2

化合物形成的稳定的腐殖质，另一部分是内核。图 2 是腐殖质的结构示意图。

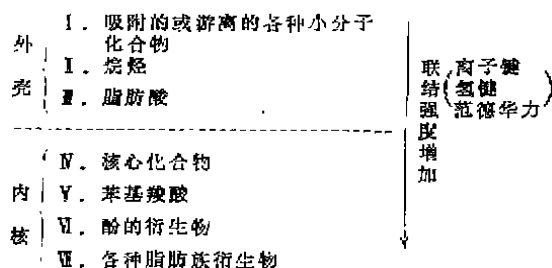


图 2 腐殖质的结构示意图

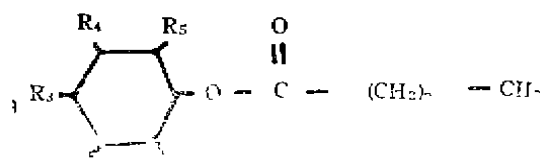


图 3 酚-脂肪酸酯化学结构

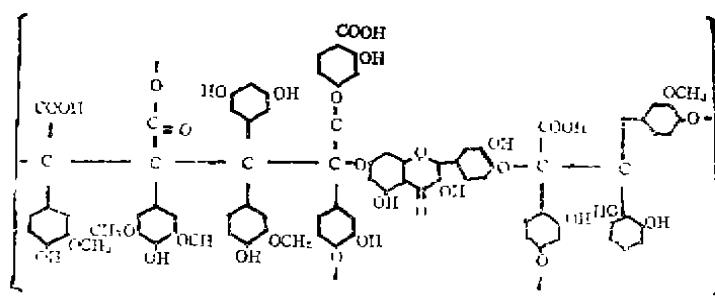


图 4 腐植酸的部分化学结构

外壳部分的组成取决于外界条件(如 pH、存在的离子、氧、水分、微生物、生物残体的特性等)，内核部分则受外界条件的影响较小，相对稳定和固定。

腐殖质的化学结构至今尚不确切知道，但羧基、羰基、酚羟基、醇、醚、酯、甲氧基等官能团常可见报道。近期的研究表明，腐植酸和富里酸是一种由图 3 所示的酚-脂肪酸酯基本结构，通过 C—C 键、C=O 键、氢键、范德华力和 π 键联结而形成的高分子聚合物。图 4 和图 5 分别展示了腐植酸和富里酸可能的部分化学结构。

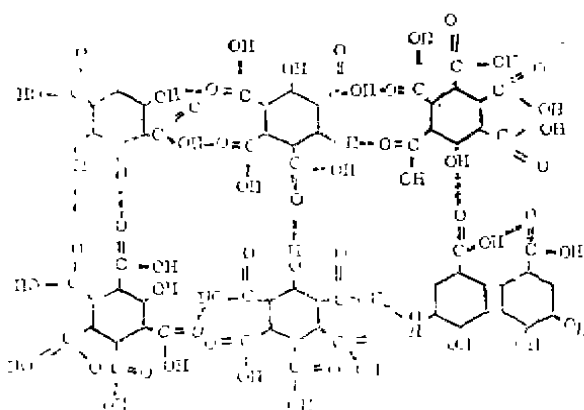


图 5 富里酸的部分化学结构

腐植酸和富里酸的紫外可见光光谱表明，当波长增加时，光密度降低，无明显特征峰。红外光谱的主要谱带在 3400、2900、1720、1600 和 1400 厘米⁻¹ 等处，这分别证实了上述各种官能团的存在。由于各种来源和提纯方法的不同，腐植酸和富里酸各谱带的吸收强度也不尽相同。

意大利 Sencsi 等用扫描电镜研究了腐植酸和富里酸的微观结果，发现在低 pH (2~3) 下，富里酸主要是以延伸的纤维或纤维束状态存在的，形成相对开放的结构。随着 pH 值增高 (4~7)，纤维趋于缠绕成精细编织的网状，并产生类似海绵的结构。在 pH 为 8 时，富里酸形成页状，pH 为 9 时趋于变厚，而当 pH 为 10 时，出现细小的均匀颗粒。腐植酸除 pH < 6 时溶于水的程

度低以外, pH 对其结构的影响与富里酸相同。pH 低时, 它们都表现如未荷电的聚合体, pH 高时, 两种物质显现出线性的、柔曲的、高分子电解质 的 曲 型 特 性。这 点 说 明 腐 殖 质 不 是 由 缩 合 环 所 构 成 的, 而 是 由 能 够 自 由 转 动 的 键 所 联 结 的。研 究 还 表 明, 腐 殖 酸 和 富 里 酸 很 容 易 凝 聚 和 分 散, 不 仅 受 pH 变 化 的 影 响, 而 且 也 受 盐 类 浓 度 和 阳 离 子 价 数 变 化 的 影 响。腐 殖 质 的 这 种 特 性 在 水 污 染 控 制 过 程 中, 如 腐 殖 质 的 去 除 (混 凝、吸 附) 及 其 与 其 他 有 害 污 染 物 质 相 互 作 用 等 过 程 中, 起 着 很 重 要 的 作 用。

三、腐殖质在环境污染控制中的作用

腐殖质作为一种有效的有机肥料, 土壤学家已对它进行了很深入和详细的研究。但腐殖质引起环境科学界的重视, 则还是近十几年的事。早期, 腐殖质在人们心目中仅是一种高色度的物质, 在水中只是产生色度和嗅味, 而对人体无害。70年代以来, 随着环境医学的发展和人们对饮用水安全可靠性的要求日益严格, 人们发现, 腐殖质在饮用水加氯消毒的过程中, 会产生三卤甲烷 (THM) 这类物质, 其中三氯甲烷 (CHCl_3) 则明确被认为有致癌的性质, 从而逐渐引起环境科学界的重视。目前, 许多人已经认识到腐殖质由于其特殊的结构性能和广泛的存在, 在环境污染控制过程中有着十分重要的意义, 应该进行全面、详细的研究。

(一) 水处理方面

正是由于饮用水加氯消毒过程中, 会使腐殖质产生新的有害物质三卤化物, 这才逐渐引起人们对它的重视。Rook 等人于70年代中期先后报道了这一事实。腐殖质在强氧化剂 Cl_2 的作用下, 本体结构完全被破坏, 降解成为低分子的化合物 (如烃、脂肪酸、酚类衍生物等)。这些低分子的物质进一步与 Cl_2 作用, 即可产生 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 等一系列卤化物。环境医学的近期研究表明, 地方性大骨节病的发病率与饮用水中自由基浓度呈正相关, 病区腐殖酸自由基浓度比非病区高 2~3 个数量级。腐殖质可能与低硅、粮食真菌毒素等因素构成“协同致病因子”而导致大骨节病的发生。由此可以看出腐殖质潜在的毒性作用, 但

其具体的作用机制和防治方法等尚需进一步深入研究。

在需要高纯水的地方 (如电子工业、化学工业和锅炉给水等) 常采用离子交换树脂、电渗析、反渗透等工艺加工制取。这时, 如果前置预处理对腐殖质去除的效果差, 进水中的腐殖质对树脂、电渗析膜和反渗透膜均会有沾污, 以致使它们的水处理性能劣化, 造成出水水质变坏或工作周期缩短, 能耗增加, 达不到预定的要求。这方面的报道也有不少。

在生化处理过程中, 由于腐殖质本身已经是微生物分解后形成的稳定化合物, 所以一般的生化处理很难去除水中的腐殖质。表 2 和表 3 是对 5 个污水处理厂生化二级出水中有机物进行的分析统计。结果表明, 出水中腐殖质所占的比例都很高, 约占 1/3 ~ 1/2 左右。怎样去除这部分残留的腐殖质, 针对生化二级出水的不同用途和最终处置, 无疑还是一个需要深入研究的课题。

表 2 各类生化二级处理出水中有机物的百分比

有机物组成	总化学需氧量 (%)		
	高负荷生物滤池 (城市污水)	稳定塘 (城市污水)	延时曝气池 (生活污水)
蛋白质	21.6	21.1	13.1
碳水化合物	5.9	7.8	4.6
丹宁酸和木质素	1.3	2.1	1.0
阴离子洗涤剂	16.6	12.2	16.0
乙醚提取物	13.4	11.9	16.3
腐殖质	腐植酸	12.5	14.7
	富里酸	25.4	26.6
	吉马多美朗酸	7.7	6.7

表 3 生化二级处理出水中腐殖质的分子量分布

分子量范围	腐殖质化合物的百分含量		
	腐植酸	富马酸	吉马多美朗酸
<500	17.9	27.5	4.5
500~1000	6.2	7.8	12.2
1000~5000	29.4	35.7	48.0
5000~10000	7.8	15.3	28.0
10000~50000	36.7	9.4	7.5
>50000	2.0	4.3	0

但在另一方面,又有不少实践证明,锅炉里用腐植酸处理过的水,不生水垢;用腐植酸处理含毒工业废水效率高、成本低等。因此,腐殖质在水处理方面的作用与地位,尚需全面地研究评价。

(二) 天然水污染过程化学方面

天然水污染过程化学是指污染物质与天然水体(江河、湖泊、水库、地下水、海洋)中各化学组分、动植物及其周围环境相互作用时所进行的一系列物理、化学、生物学的变化,从而引起污染物质的迁移、转化及降解和消亡规律。

腐殖质作为一种天然的高分子聚合物,广泛存在于天然水体及其周围环境中。它的环境化学行为对污染物质的迁移、转化、降解和消亡等规律起着很重要的作用。腐殖质高度的分散和凝聚性能对天然水体中胶体颗粒间的相互作用(沉降、扩散、凝聚等)有很大的影响。腐殖质强烈的吸附和络合能力,对污染物质(如重金属、有毒有机物等)的存在形态、溶解度及生物效应等亦都有影响,特别是水中吸附了腐殖质后的胶体颗粒与污染物质之间的相互作用,已愈来愈引起人们的重视。这方面的工作已有所开展,也取得了不少成果。例如 Schnitzer 认为,含有100毫克/升富里酸的水中能保留8.4毫克/升的 Fe(III) 和4.0毫克/升的 Al(III) 。而这个 Fe(III) 的浓度要比 pH 为 7 时与氢氧化铁相平衡的水中的数值高出二个数量级。因此,腐殖质有能力与金属相结合这一点是不成问题的。但是这种结合作用的本质还不很清楚。有人认为腐殖质吸引金属离子的主要反应是通过离子交换、络合(整合)和表面吸附反应来进行的,其中的螯合作用可以发生于酚羟基与羧基之间,也可以发生于两个羧基之间;或者与一个基发生络合作用(见图6)。腐殖质与金属离子之间具体的反应机理与环境因素(pH、含盐量等)和金属离子的浓度、价态等有关。正因为腐殖质能与金属相结合,它们的存在对于水中金属的分布状态(或总溶解态的含量)有着极大的影响,因此,也必然会影响到天然水中的生产率,因为金属的不同状态对水生生物的营养和毒性是不同的。

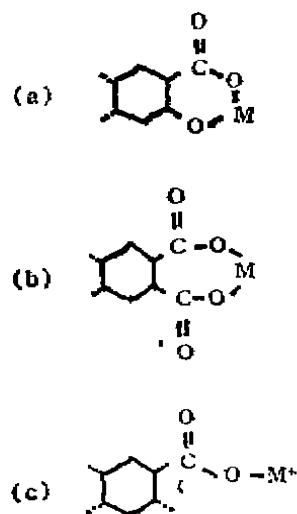


图6 腐殖质与金属的络合(螯合)作用

水体发臭的原因之一是由于腐植酸和富里酸的水解产物中有各种氨基酸和大量的游离氨,这些氨基酸在水体中通过脱氨基作用、脱羧基作用以及经某些细菌分解含硫氨基酸,产生了大量的游离氨(致臭)和具有相当臭味的胺类、硫化氢以及具有特殊恶臭的硫醇类物质。

由于 pH 对腐殖质的分散、凝聚有较大的影响,因此水体的 pH 会直接影响其中腐殖质颗粒的大小,改变水体的吸光强度。对于腐殖质含量大体相近的水体, pH 的不同也可影响其色度的变化。

此外,腐殖质对水体中污染物质的吸附与络合,还会使分析监测的精度受到一定的影响。怎样消除这种影响,也是一个重要的研究课题。

(三) 污染物质土地处置方面

随着城市垃圾堆肥处理和污水回灌技术的应用,一些有毒有害物质(如重金属、多氯联苯、多环芳烃等)也被相应地带入土壤中。这些有毒有害物质在土壤中是怎样迁移、转化、降解或被植物吸收的,它们最终是否会危及人类健康等问题,也是很值得研究的。目前已有不少的研究证明,土壤中的腐殖质在有毒有害污染物质的迁移、转化等过程中起着重要的作用。

如前所述,腐殖质具有类海绵状结构,大

多数土壤中也具有类似的结构。土壤中腐殖质的这种海绵状结构含有很多空洞,通过巨大的内外表面上的含氧官能团,能捕集无机和有机分子,从而表现出较强的吸附性能。因此一般来说,土壤中腐殖质的含量高,对有毒有害物质的处理容量就大,即进入土壤中的有毒有害物质主要积累在土壤中,而被淋洗、迁移进入地下水或地面水以及被植物吸收的部分较少。有的研究表明,用城市垃圾堆肥增加土壤的有机质含量,不致造成植物中致癌多环芳烃含量的增加。施用腐植酸肥料,增加土壤中的腐殖物质,也可减少植物对有毒物质(特别是重金属)的吸收。有试验表明,当投加的铅浓度分别为0、500、2000、3000、5000 ppm时,萝卜中各部分的含铅量明显较对照组下降,其中根部下降9.51~68.5%,叶下降26.3~73.3%,茎部下降4.8~50.7%。

有人研究指出,土壤中腐殖质与金属离子的结合顺序如下: $\text{Fe}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < (\text{UO}_2)^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{V}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Th}^{3+} < \text{Zn}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Ra}^{2+}$; $\text{Li}^{+} < \text{Na}^{+} < \text{K}^{+} < \text{Rb}^{+} < \text{Cs}^{+}$ 。

人们早就知道,土壤中的腐殖质可以吸附某些农药,其吸附能力远比土壤矿物质大。如土壤腐殖质对马拉硫磷的吸附能力较蒙脱石大70倍。值得注意的是在一定的外界条件下,土壤中的腐殖质对某些农药具有解毒作用。在高pH或光照射后,腐植酸和富里酸溶液的自由基含量将增加,从而导致腐殖质颗粒强烈分散,特别经日光照射后,自由基浓度明显地增加。这说明,阳光照射在含有腐殖质的土壤表面,在这些物质中将形成高浓度的自由基。被土壤吸附的农药可因这些自由基的作用而解毒失效。

由于腐殖质具有较大的吸附、络合能力,因此,对进入土壤的有毒有害物质的迁移、转化和降解等一系列物理、化学和生物学过程起着非常重要的作用。

四、腐殖质环境效应的研究方向

从上面的讨论可以看出,由于腐殖质分布广泛、结构复杂、性质特异且不均一,其环境效应是很复杂的。图7说明了腐殖质与环境中污染物质之间的相互作用途径和最终归宿。正确地了解腐殖质的特性,控制其不利因素,利用其有益方面,在环境污染控制中是十分必要的。

就环境科学的角度而言,对腐殖质的进一步研究应大致包括下述几个方面:

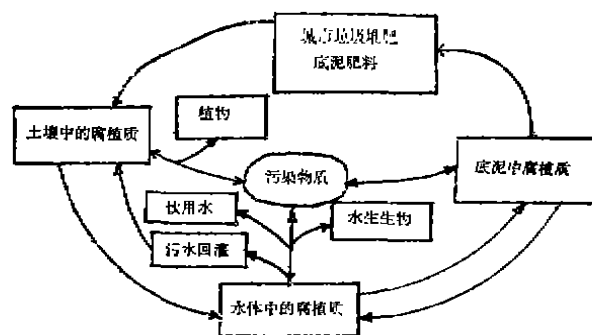


图7 腐殖质与污染物质的作用关系

1. 环境(土壤、水体及底泥)中腐殖质的形成机理、结构性能和分析监测方法的研究;

2. 环境中腐殖质与污染物质相互作用的机理、腐殖质对污染物质形态分布、迁移转化、降解和消亡规律及最终生物效应的研究;

3. 饮用水中腐殖质对人体健康的影响和评价及其去除与控制方法的研究;

4. 腐殖质在环境污染控制过程中的作用及其去除机理和工艺的研究。

腐殖质作为一种常见的天然物质,对于人类与环境,既有利也有害。正确地认识和掌握腐殖质的特性,了解其在环境污染控制中的作用,深入研究和评价它的环境效应,是一个摆在环境科学工作者面前不容忽视的问题。

参考文献

- [1] 夏荣基等译,土壤有机质研究,科学出版社(1982)
- [2] 中国环境科学学会、清华大学,全国环境科学研究生学术讨论会论文摘要汇编(1986)
- [3] 武汉水利电力学院,国外电厂化学水处理论文集(1980)
- [4] 郑都,功效奇特、应用广泛的腐植酸,北京日报(1986.2.27)
- [5] V.L. Sroog et al., Water Chemistry(1980)
- [6] W. Stumm et al., Aquatic Chemistry(1981)
- [7] S. E. Manshan, Environmental Chemistry(1984)
- [8] J.J. Rook, J. Water Treat. Exam., 23, 234~243(1974)
- [9] W. J. Weber Jr., et al., Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, Vol. 1(1980)
- [10] J. J. McCreary et al., J. Water Research Vol. 14, p. 151(1980)
- [11] M. C. Lee et al., J. AWWA, Vol. 72.8, p. 440(1980)