

水稻秸秆主要组分的提取及其对芘的吸附作用

赵莉, 孙红文*, 何娜

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 从水稻秸秆中提取主要组分——木质素、纤维素、半纤维素, 利用元素分析和红外光谱对其性质进行了表征, 并研究了芘在秸秆及其 3 种组分上的吸附行为. 结果表明, 各组分性质差异很大, 木质素具有较高的芳香性和较低的极性, 而纤维素和半纤维素具有较高的极性和脂肪性. 不同组分对芘的吸附等温线均符合 Freundlich 方程, 但吸附能力因其结构的差异而不同, 木质素对芘的吸附能力最强, 吸附容量 K_F 为 5.04×10^4 , 比纤维素高 100 倍左右, 而芘在半纤维素上的吸附能力略低于纤维素. 低浓度 (水相平衡浓度 $c_e = 0.01 S_w$) 下, 秸秆对芘的吸附主要受木质素的控制, 而且分配系数 K_d 略低于按照木质素质量分数计算的预测值, 可能是由于木质素的烷基和芳香结构被周围的极性结构所覆盖. 但在高浓度 ($c_e = 0.5 S_w$) 时, 秸秆对芘的吸附高于各组分的加和, 芘向秸秆其他组分的分配作用不能忽略. 芘在木质素上的吸附表现为非线性 (非线性指数, $n = 0.89$), 而其它 3 种吸附剂对芘的吸附更趋向于线性 ($n > 0.96$). n 值与芳香性呈负相关关系, 而与极性呈正相关关系, 表明芳香性导致的特殊作用力是造成吸附非线性的主要原因. 有机碳标准化分配系数 K_{oc} 随吸附剂芳香性的增强而增大, 但随极性的增强而减小.

关键词: 秸秆; 木质素; (半)纤维素; 吸附; 非线性; 多环芳烃

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1575-06

Extraction of Main Constituents from Rice Straw and Their Sorption of Pyrene

ZHAO Li, SUN Hong-wen, HE Na

(Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria of Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Main constituents (lignin, cellulose and hemicellulose) were extracted from rice straw, and characterized by elemental analysis and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFT). Sorption of pyrene on rice straw and its main constituents was studied. The results showed that there are great differences in the properties of the three constituents, with lignin of higher aromaticity and lower polarity, while cellulose and hemicellulose of greater polarity and aliphaticity. Sorption of pyrene also differed a lot due to the varied characteristics of the sorbents. All isotherms were fitted well with Freundlich equation. Lignin showed the greatest sorption capacity for pyrene, with K_F being 5.04×10^4 , approximately 100 times greater than that of cellulose. Sorption of pyrene on hemicellulose was even a little smaller than that on cellulose. At low solute aqueous concentration ($c_e = 0.01 S_w$), the sorption of pyrene on rice straw was controlled by lignin, and sorption coefficient (K_d) was a little smaller than that predicted by the K_d value on lignin and its mass fraction. This suggested that some sorption sites such as alkyl and aromatic centers were covered when the lignin existed mixed in the rice straw. But at high concentration ($c_e = 0.5 S_w$), the K_d value of pyrene on rice straw was markedly greater than the sum of those on three constituents, suggesting that partition on other constituents could not be neglected. Moreover, pyrene sorption isotherm on lignin was nonlinear (Freundlich exponent, $n = 0.89$), while sorption on the other three sorbents was more linear ($n > 0.96$). A negative relationship between n and aromaticity was observed, which illustrates that specific effect related with aromaticity is the main reason for nonlinearity. Organic carbon normalized sorption coefficients (K_{oc}) increased with increasing aromaticity and decreased with increasing polarity of the sorbents.

Key words: rice straw; lignin; (hemi)cellulose; sorption; nonlinearity; polycyclic aromatic carbon

土壤/沉积物对多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 等憎水性有机污染物 (hydrophobic organic chemicals, HOCs) 的吸附是影响其在环境中归趋和生态风险的主要过程, 而有机质是土壤/沉积物吸附 HOCs 的主要介质. 各种植物和动物残体中的生物高聚物 (biopolymer) 是土壤/沉积物有机质的前体物质, 它主要包括木质素、角质、纤维素、半纤维素、蛋白质、脂类等^[1]. 近年来, 这些生物高聚物对 HOCs 的吸附行为引起了高度关注.

研究表明, 由于性质和结构的差异, 不同生物高聚物对 HOCs 具有不同的吸附能力. Mackay 等^[2]研究了木屑对苯、甲苯和邻二甲苯的吸附, 认为疏水性化合物被木屑的吸附主要受木质素控制, 这可能是因为木质素的苯丙烷结构单元可以提供相对疏水性的区

收稿日期: 2009-08-30; 修订日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20737002)

作者简介: 赵莉 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学及土壤地下水污染修复, E-mail: zhaoli0925@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

域吸引疏水性化合物. Huang 等^[3]通过漂白、水解等方法处理木屑,发现吸附剂的比表面积、孔隙率、极性以及芳香度在 PAHs 的吸附和解吸中发挥着重要作用.

各种植物的秸秆是土壤有机质的重要来源和组成. 一般来说秸秆中含有纤维素 (36.5% ~ 38.6%)、半纤维素 (38.0% ~ 38.8%) 和木质素 (12.3% ~ 17.6%). 各组分的结构和性质差异很大,木质素是由苯基丙烷结构单元通过醚键和碳-碳键连接而成的高分子化合物,它具有甲氧基、羟基和羰基等多种功能基. 纤维素和半纤维素共属于多聚糖,纤维素是 D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键组成的大分子多糖,而半纤维素是由 2 种或 2 种以上的糖基(包括木糖、阿伯糖、甘露糖和半乳糖等)所组成的高分子化合物,分子链短且存在侧链^[4]. 目前对秸秆及其组分吸附 PAHs 的机制研究仍较少,另外各组分对秸秆吸附的贡献鲜见报道,而秸秆更多地存在于农业环境中,因此这方面的研究有待加强.

针对上述情况,本实验提取并获得了水稻秸秆的主要组分——木质素、纤维素、半纤维素,利用元素分析、红外等分析技术对其结构进行表征,并研究了四环芳烃——芘在秸秆、木质素、纤维素和半纤维素上的吸附行为,讨论了吸附剂微观结构性质对 HOCs 吸附特性的影响规律.

1 材料与方法

1.1 吸附剂的制备及其性质表征

水稻秸秆取自于天津市武清区当地农田,粉碎,过 200 目筛. 根据文献^[5]的方法,测定得到秸秆中含有 37.2% 纤维素、35.6% 半纤维素、12.1% 木质素,以及 6.7% 丙酮提取物(包括脂肪、蜡、脂肪酸、固醇、萜类化合物和其他酚类化合物等).

木质素的提取^[6-8]: 粉碎的秸秆样品经丙酮索氏提取 24 h,干燥. 将丙酮抽提后的秸秆样品(25 g)置于 500 mL 三口瓶中,向瓶中充入氮气,当氮气充满整个反应装置时,加入 250 mL 含 0.2 mol/L HCl 的二氧六环/水溶液(体积比为 9:1). 恒温水浴加热至 90 ~ 95℃,并在该温度下保持 40 min. 取出烧瓶,使烧瓶内的反应物自然冷却至 40℃ 以下,滤出溶液,重复 2 次. 最后用 250 mL 中性二氧六环/水溶液按上述方法抽提保温 30 min、过滤. 合并 3 次滤液,旋转蒸发至约 160 mL,加入 3 倍体积的 95% 乙醇,在 22℃ 反应 2 h,过滤,以除去溶解在二氧六环里的半纤维素. 将滤液旋蒸至体积约为 100 mL,慢慢加

入 10 倍体积的蒸馏水,使木质素沉淀,冷藏过夜. 离心收集木质素并洗至中性,冷冻干燥后即得到二氧六环木质素.

纤维素及半纤维素的提取^[9,10]: 称取 10 g 丙酮抽提后的秸秆样品,移入锥形瓶中,加入 325 mL 蒸馏水、2.5 mL 冰醋酸及 3.0 g 亚氯酸钠摇匀;在锥形瓶上加盖表面皿,在 75℃ 的恒温水浴中加热 1 h,加热过程中经常旋转并摇动锥形瓶;1 h 后再加入 2.5 mL 冰醋酸和 3.0 g 亚氯酸钠,继续在 75℃ 的水浴中加热 1 h,重复 3 次至原料变白. 取出锥形瓶,冷却,过滤并洗涤至中性,冷冻干燥即得到综纤维素. 综纤维素用 8% 的 NaOH 溶液(含 0.1% 的 KBH_4) 在 45℃ 下处理 4 h(固液比为 1:20),离心得到的沉淀冷冻干燥后即为纤维素. 上清液用醋酸调 pH 值至 5.0,再离心分离得到的沉淀为半纤维素 A,溶液用 4 倍体积的 95% 乙醇沉淀得到半纤维素 B,两沉淀合并,冷冻干燥得到半纤维素.

采用元素分析仪(Elementar vario EL, German)测定 4 种样品的 C、H、N 元素含量;在 750℃ 下煅烧 4 h,通过重量损失测定样品灰分;O 元素的含量由差减法得到.

采用 Bruker Tensor 27 型漫反射傅里叶变换红外光谱仪分析 4 种样品的主要官能团. 将适量的样品均匀铺置于样品杯中,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,信号数据使用 KM 方法进行处理. 漫反射光谱以样品杯的镜面为背景获得.

1.2 化学品

以芘(> 98%, Acros, New Jersey, USA)作为典型多环芳烃进行研究. 实验中所用的乙腈与甲醇为色谱纯,其它试剂为分析纯.

1.3 吸附实验

在 40 mL 样品瓶(Angilent, USA)中加入适量吸附剂,并加入 40 mL 的背景溶液(含有 5 mmol/L 的 CaCl_2 , 模拟天然水体中的离子强度;200 mg/L 的 NaN_3 , 抑制微生物活动). 然后加入一定量芘甲醇储备液,使其浓度达到实验设计值,溶液中的甲醇浓度控制在 0.1% 以内. 迅速盖好带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖,摇匀后水平置于恒温摇床上,在 20℃、150 r/min 条件下振荡 96 h 后,将样品瓶取出(动力学实验发现,芘在 96 h 内可以达到表观吸附平衡),在 2000 r/min 下离心 20 min,使固液分离,取上清液待测.

1.4 分析方法

溶液中芘的浓度使用高效液相色谱仪(HPLC)

(Shimadzu LC10A 型,带荧光检测器 RF10AXL,日本)分析.色谱柱为 Symmetry,3.5 μm ,4.6 mm $\times$ 150 mm C18 柱 (Waters, Ireland).流动相为 8:2 (体积比)的乙腈/水溶液,流速为 1 mL/min.荧光检测器条件激发波长 333 nm,发射波长 390 nm.芘的浓度使用外标法定量.固相上的芘浓度通过质量平衡计算而得.

2 结果与分析

2.1 吸附剂的性质表征

2.1.1 元素组成分析

3 种组分的提取率和 4 种吸附剂的元素分析结

表 1 水稻秸秆、木质素、纤维素和半纤维素的元素组成

Table 1 Elemental constituents of rice straw, lignin, cellulose and hemicellulose

吸附剂	提取率 /%	元素组成/%				灰分 /%	原子比		
		C	H	O	N		H/C	O/C	(N + O)/C
秸秆	100	39.99	6.24	43.73	0.38	9.66	1.87	0.82	0.83
木质素	9.03	59.69	6.28	33.98	0.04	0.00	1.26	0.43	0.43
纤维素	30.88	40.55	6.50	50.42	0.02	2.52	1.92	0.93	0.93
半纤维素	24.07	32.69	5.79	44.74	0.02	16.76	2.13	1.03	1.03

2.1.2 漫反射傅里叶变换红外光谱分析

采用漫反射傅里叶变换红外光谱 (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFT) 分析了 4 种吸附剂的结构特征 (图 1). 红外谱图较强的 2 940 cm^{-1} 峰代表了 C—H 伸缩振动, 1 454 cm^{-1} 和 1 387 cm^{-1} 分别为 C—H 和 O—H 不对称弯曲振动^[8].

木质素中各官能团的特征吸收主要集中在 1 800 ~ 800 cm^{-1} 指纹区,其中 1 737 cm^{-1} 峰表示非共轭的酮、羰基和酯中的 C=O 伸缩振动^[8]; 1 125 cm^{-1} 处表征紫丁香基 (S 木质素) 特征峰的存在, 1 330 cm^{-1} 和 1 152 cm^{-1} 处有愈创木基丙烷 (G 木质素) 的特征峰存在, 835 cm^{-1} 处的特征峰与对羟基苯基 (H 木质素) 有关, 以上 3 点可以说明该木质素属于典型的草木 GHS 型木质素^[6~8]; 另外 1 600 ~ 1 450 cm^{-1} 处的峰说明木质素中芳香碳的存在^[8], 此范围内可看到 4 个由于芳香环的伸缩振动所引起的吸收峰, 分别出现在 1 600、1 580、1 500、1 450 cm^{-1} 附近, 且该范围内峰的强度明显高于其他 3 种吸附剂.

在纤维素红外谱图上, β -D-型吡喃葡萄糖环的振动峰出现在 925 ~ 915 cm^{-1} 处, 904 cm^{-1} 处为连接葡萄糖的 β -D-吡喃式葡萄糖苷. 1 163 ~ 1 009 cm^{-1} 处为纤维素骨架 C—O—C 的伸缩振动, 1 642 cm^{-1} 处为缩醛和戊半缩醛的 C=O 伸缩振动^[9]. 另外

果列于表 1. 元素组成分析是判断有机质结构和性质最简单、最重要的方法之一. 常用 H/C、O/C、(N + O)/C 原子比表征吸附剂的芳香性和极性的大小, 即 H/C 越小则芳香性越高, O/C 或 (N + O)/C 越大则极性越大^[11]. 木质素的 H/C 值最低, 表明它具有高芳香性. 而纤维素、半纤维素被脱除了芳香基团, 即利用亚氯酸钠分解产生的二氧化氯与木质素作用而将其脱除, 其 H/C 值降低, 而 (N + O)/C 值升高, 因此其极性和脂肪性都较强. Salloum 等^[1] 和 Wang 等^[12] 利用固体核磁共振光谱 (CPMAS ¹³C NMR) 证实了它们在芳香性和极性上的这种差异.

1 600 ~ 1 450 cm^{-1} 范围内的峰明显低于木质素, 其中 1 600 cm^{-1} 和 1 580 cm^{-1} 处的峰几乎完全消失, 说明秸秆经亚氯酸钠处理引起芳香环的断裂, 导致纤维素的芳香碳含量显著低于木质素.

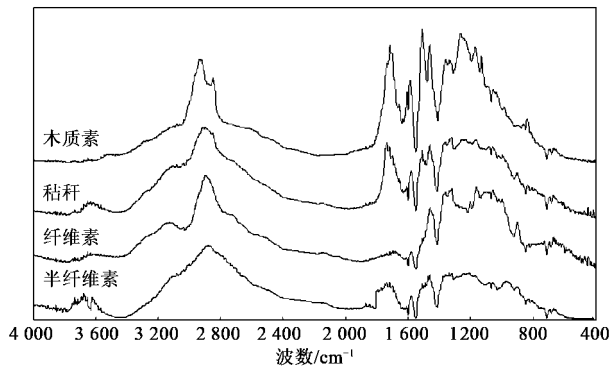


图 1 水稻秸秆、木质素、纤维素和半纤维素的红外光谱图
Fig. 1 DRIFT spectra of rice straw, lignin, cellulose and hemicellulose

禾本科植物的半纤维素主要是聚木糖类, 红外谱图中木糖的吸收峰出现在 1 043 cm^{-1} 处, 890 cm^{-1} 处的峰对应于连接木聚糖的 β -D-吡喃式木糖苷. 1 161 cm^{-1} 以及 983 cm^{-1} 处的肩峰表明呋喃阿拉伯糖基侧链的存在, 这与禾本科植物的半纤维素结构一致^[10]. 1 600 ~ 1 450 cm^{-1} 范围内的芳香碳峰与纤维素的相近, 说明其芳香碳含量也低于木质素, 这与元素分析的结果一致.

2.2 吸附等温线

芘在水稻秸秆、木质素、纤维素和半纤维素上的吸附等温线见图 2. 对吸附等温线进行 Freundlich 拟合, 得到的相关方程具有很好的相关关系, R^2 均大于 0.99. 并在典型浓度下, 计算了固相-水分配系数 K_d 以及有机碳标准化分配系数 K_{oc} (表 2).

由表 2 可见, 4 种吸附剂因结构不同, 对芘的吸附能力存在显著差异. K_F 是 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度有关的常数, 4 种吸附剂 K_F 的大小为: 木质素 $\gg$ 秸秆 $\gg$ 纤维素 $>$ 半纤维素. 芳香性高的木质素对芘的吸附能力最强, K_F 值达到 5.04×10^4 ; 而芳香度较低的纤维素、半纤维素对芘的吸附能力较弱, K_F 值大约比木质素的小 100 倍; 芘在半纤维素上的吸附略低于纤维素.

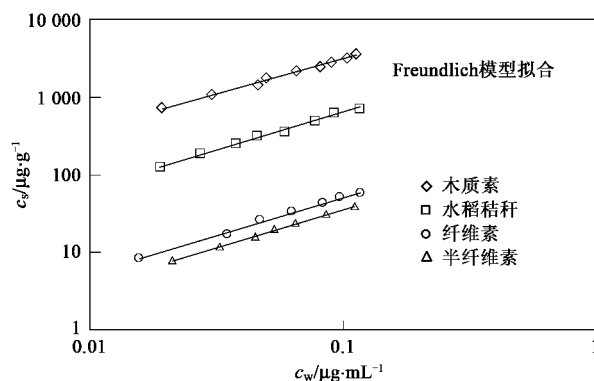


图 2 芘在水稻秸秆、木质素、纤维素和半纤维素上的吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherms of pyrene by rice straw, lignin, cellulose and hemicellulose

表 2 用 Freundlich 模型拟合吸附等温线得到的参数

Table 2 Parameters of sorption isotherms fitted by Freundlich equation

吸附剂	n	$K_F^{(1)}$	R^2	$K_d^{(2)}$			$\lg K_{oc}^{(2)}$		
				$c_e = 0.01 S_w$	$c_e = 0.25 S_w$	$c_e = 0.5 S_w$	$c_e = 0.01 S_w$	$c_e = 0.25 S_w$	$c_e = 0.5 S_w$
秸秆	0.96	7.56×10^3	0.993 5	1.70×10^4	6.62×10^3	6.41×10^3	4.63	4.22	4.20
木质素	0.89	5.04×10^4	0.992 6	1.52×10^5	3.45×10^4	3.20×10^4	5.40	4.76	4.73
纤维素	0.98	5.55×10^2	0.995 8	1.03×10^3	5.18×10^2	5.07×10^2	3.40	3.11	3.10
半纤维素	0.99	3.79×10^2	0.997 4	3.70×10^2	3.60×10^2	3.57×10^2	3.05	3.04	3.04

1) K_F 单位: $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^n$; 2) K_d, K_{oc} 单位: L/kg ; 3) S_w : 20℃ 下芘在水中的溶解度 $133 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Mackay 等^[2] 认为木屑吸附单环芳烃的过程主要受木质素吸附过程的控制, 因此可认为 $K_{d, \text{wood}} = f_{\text{lignin}} \cdot K_{d, \text{lignin}}$ (f_{lignin} 为木屑里木质素的含量). 本研究中, 在低浓度 ($c_e = 0.01 S_w$) 下, 根据 $f_{\text{lignin}} \cdot K_{d, \text{lignin}}$ 计算的 $K_{d, \text{straw}}$ ($1.83 \times 10^4 \text{ L}/\text{kg}$) 是实验值 ($1.70 \times 10^4 \text{ L}/\text{kg}$) 的 1.08 倍. 可见低浓度下秸秆对芘的吸附主要受木质素控制, 且略低于木质素. 这可能是由于木质素在秸秆中与其它组分相互作用, 使其某些活性吸附点位丧失, 比如烷基和芳香结构被周围大量的极性结构所覆盖^[13]. 但是在高浓度 ($c_e = 0.5 S_w$) 时, 根据 $f_{\text{lignin}} \cdot K_{d, \text{lignin}}$ 计算的 $K_{d, \text{straw}}$ ($3.88 \times 10^3 \text{ L}/\text{kg}$) 只占实验值 ($6.41 \times 10^3 \text{ L}/\text{kg}$) 的 60.49%, 此时不能忽略其他组分对秸秆吸附芘的贡献. 计算了 3 组分对秸秆吸附的贡献, 即假设:

$$K_{d, \text{straw}} = f_{\text{lignin}} \cdot K_{d, \text{lignin}} + f_{\text{cellulose}} \cdot K_{d, \text{cellulose}} + f_{\text{hemicellulose}} \cdot K_{d, \text{hemicellulose}},$$

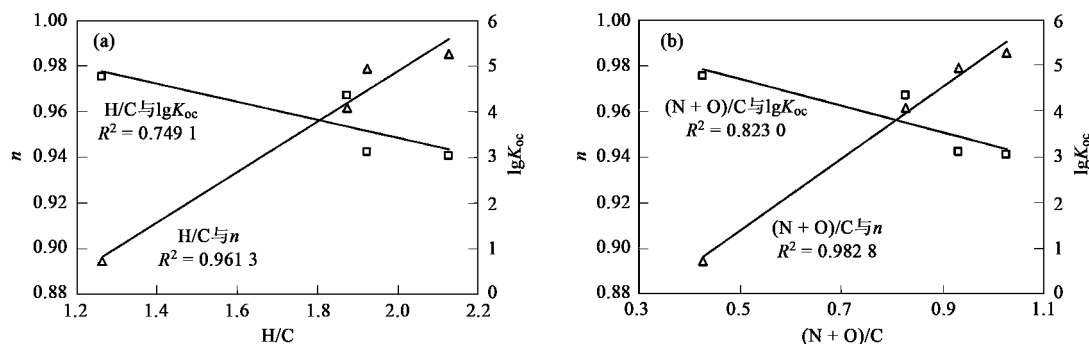
得到的 $K_{d, \text{straw}}$ 仍仅为实验值的 65.41%. 因此, 在高浓度下, 芘向秸秆中其他组分 (比如丙酮提取物中的脂类、蜡质等) 的分配作用不可忽视. 这可能是因为在低浓度下, 芘优先吸附在具有强作用力的吸附

点位 (比如木质素) 上; 而在高浓度时, 由于具有强作用力的吸附点位有限, 而且这些点位往往具有较低的可及性, 分配作用则占主导. 利用其他吸附剂的研究也表明^[14], HOCs 会优先吸附于土壤/沉积物有机质的黑炭组分上, 且主要以孔隙填充和表面吸附为主; 而在高浓度下, 则是由黑炭表面的吸附和残留植物有机质上的分配共同作用.

2.3 吸附剂结构对吸附特性的影响

为了说明吸附剂结构性质对吸附特性的影响规律, 分别考察了吸附非线性指数 (n) 以及 $\lg K_{oc}$ 与吸附剂芳香性指数 (H/C) 及极性指数 $[(N+O)/C]$ 之间的关系 (图 3). 随吸附剂芳香性的增加 (H/C 降低), 吸附的非线性程度和吸附剂对芘的吸附能力同时增强; 而随着吸附剂极性的增加 $[(N+O)/C]$ 增加, 吸附的非线性和对芘的吸附能力同时减弱.

非线性程度 (n) 与芳香性指数 (H/C) 呈显著正相关关系 ($R^2 = 0.96, p < 0.05$), 而与极性指数 $[(N+O)/C]$ 呈显著负相关关系 ($R^2 = 0.98, p < 0.05$). Chen 等^[11] 也报道了具有致密结构的芳香组分是导致吸附非线性的主要因素. 这主要是因为芳香致密结构导致的孔填充作用以及 π - π 电子供体-

图3 n 和 $\lg K_{oc}$ 与吸附剂原子比 H/C 、 $[(N + O)/C]$ 的相关性Fig. 3 Relationships between n , $\lg K_{oc}$ and H/C , $[(N + O)/C]$

受体作用(π - π EDA)都是特殊作用力,这些特殊作用力是导致非线性的主要驱动力^[12].而当极性增强时,吸附剂分子与水分子的氢键作用增强,相应地吸附剂分子内部的作用减弱^[13],这意味着其结构逐渐松散,特殊作用力丧失,所以吸附主要以分配为主,表现为线性.另外,纤维素较木质素更易被水溶胀,但溶胀只发生在非结晶区,因为非结晶区分子链含游离羟基.X-射线衍射表明在水环境中纤维素非结晶区可以转变为反平行链结构并且变得更稳定.这种构造将增强吸附位点的同质性并减少 HOCs 到达吸附位点的阻力,因此纤维素对芘为线性吸附^[12].半纤维素一般为非结晶状态,与纤维素同属于多聚糖,均含游离羟基具有亲水性,因此也表现为线性吸附.

$\lg K_{oc}$ 值与芳香性指数(H/C)的相关关系不具备显著性($R^2 = 0.75$, $p > 0.1$),但是 $\lg K_{oc}$ 随着吸附剂芳香性的增强而增加.这与文献报道的一致,Huang 等^[3]通过漂白、水解等不同方法处理木屑,发现 K_{oc} 值与芳香碳含量呈正相关关系. Chiou 等^[15]也报道芳香碳含量丰富的沉积物较芳香性低的土壤表现出更高的 K_{oc} 值.这可能与疏水效应、 π - π EDA、极化效应有关^[3].木质素的苯丙烷芳香结构单元可以提供相对疏水性的区域,因此可以吸引疏水性化合物. Zhu 等^[16]报道了 π -供体如多环芳烃和天然有机物的聚羧酸芳香环的 π -受体之间的 π - π EDA 的重要性;木质素的芳香结构可能有利于其与有机溶质之间的极化作用,尤其是对于高极化率的物质如菲、芘等.但也有文献认为 K_{oc} 与吸附剂的脂肪碳含量有关, Chefetz 等^[17]认为有机质的脂肪组分含量高则 K_{oc} 高.但是,在本研究中,脂肪性对芘吸附的重要性没有显现出来.

$\lg K_{oc}$ 值与极性指数 $[(N + O)/C]$ 呈显著负相关

关系($R^2 = 0.82$, $p < 0.1$),即高极性的半纤维素、纤维素对芘的吸附能力弱,表现出低的 K_{oc} .这可能因为纤维素、半纤维素的多羟基多羧基结构使其在分子内和分子间(与水分子)形成强的氢键作用,这种极性环境将阻止芘分子进入芳香核^[3],而吸附的水分子也会阻止芘分子到达其吸附位点,从而导致低的吸附能力^[12].另外纤维素的结晶区域在水环境中可表现出耐溶胀性、稳定性和低的可及性^[13],因此对芘的吸附能力也弱.

3 结论

(1) 水稻秸秆不同组分对芘的吸附因其结构的差异而不同.木质素具有高芳香性,而纤维素、半纤维素具有较高的极性.木质素对芘的吸附能力最强, K_F 比纤维素上的高 100 倍左右,芘在半纤维素上的吸附略低于纤维素.

(2) 低浓度($c_e = 0.01 S_w$)下,水稻秸秆吸附芘的过程主要受木质素的控制.高浓度($c_e = 0.5 S_w$)时,秸秆对芘的吸附高于各组分的加和,这种差距可能是由于芘向秸秆中脂类、蜡质等其他组分的分配造成的.

(3) 芘在木质素上的吸附表现出明显的非线性,而其它 3 种吸附剂对芘的吸附更趋向于线性,芳香性导致的特殊作用力是造成吸附非线性的主要原因. K_{oc} 随吸附剂芳香性的增强而增大,但随吸附剂极性的增强而减小,说明芳香性和极性均影响秸秆、木质素、纤维素和半纤维素对芘的吸附.

参考文献:

- [1] Salloum M J, Chefetz B, Hatcher P G. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 1953-1958.
- [2] Mackay A A, Gschwend P M. Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 839-

- 845.
- [3] Huang L Y, Boving T, Xing B S. Sorption of PAHs by aspen wood fibers as affected by chemical alterations [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 3279-3284.
- [4] 杨淑惠. 植物纤维化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [5] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定 [J]. 粮食与饲料工业, 2005, **8**: 40-41.
- [6] Sun X F, Sun R C, Fowler P. Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw [J]. Agric Food Chem, 2005, **53**: 860-870.
- [7] Sun R C, Xiao B, Lawther J M. Fractional and structural characterization of ball-milled and enzyme lignins from wheat straw [J]. Appl Polym Sci, 1998, **68**: 1633-1641.
- [8] Seca A M L, Cavaleiro J A S, Domingues F M J. Structural characterization of the lignin from the nodes and internodes of *arundo donax* reed [J]. Agric Food Chem, 2000, **48**: 817-824.
- [9] Sun J X, Sun X F, Zhao H, *et al.* Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse [J]. Polym Degrad Stab, 2004, **84**: 331-339.
- [10] Sun R C, Lawther J M, Banks W B. Fractionation, and structural characterization of wheat straw hemicelluloses [J]. Carbohydr Polym, 1996, **29**: 325-331.
- [11] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, *et al.* Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 6138-6146.
- [12] Wang X L, Xing B S. Importance of structural makeup of biopolymers for organic contaminant sorption [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 3559-3565.
- [13] Wang X L, Cook R, Tao S, *et al.* Sorption of organic contaminants by biopolymers: Role of polarity, structure, and domain spatial arrangement [J]. Chemosphere, 2007, **66**: 1476-1484.
- [14] Sun H W, Zhou Z L. Impacts of charcoal characteristics on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Chemosphere, 2008, **71**: 2113-2120.
- [15] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 264-269.
- [16] Zhu D Q, Hyun S H, Pignatello J J, *et al.* Evidence for pi-pi electron donor-acceptor interactions between pi-donor aromatic compounds and pi-acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 4361-4368.
- [17] Chefetz B, Deshmukh A P, Hatcher P G, *et al.* Pyrene sorption by natural organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**: 2925-2930.