

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020061401

徐嘉萍, 吴济舟, 汪玉, 等. 可溶性有机质对芘在泥炭和高岭土上吸附和解吸的影响[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 531-539.

XU Jiaping, WU Jizhou, WANG Yu, et al. Effects of dissolved organic matter on the adsorption and desorption of pyrene on peat and kaolin[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 531-539.

可溶性有机质对芘在泥炭和高岭土上吸附和解吸的影响*

徐嘉萍¹ 吴济舟² 汪 玉¹ 卢 媛^{1**} 孙红文¹

(1. 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, 300350;

2. 广州京诚检测技术有限公司, 广州, 511400)

摘 要 为掌握可溶性有机质(DOM)对憎水性有机污染物吸附和解吸行为的影响, 本研究选取四环多环芳烃——芘作为目标污染物, 通过批平衡实验研究了不同分子量组分 DOM 对芘在泥炭和高岭土上吸附和解吸的影响. 结果表明, 吸附和解吸数据均可以用 Freundlich 模型很好地拟合($R^2 > 0.93$). DOM 的添加抑制了泥炭对芘的吸附, 并且分子量越大的 DOM 产生的抑制效应越明显, 主要是由于 DOM 与芘分子的竞争、增溶作用及泥炭表面微孔的堵塞引起的. 与之相反, DOM 促进了芘在高岭土上的吸附, DOM 分子量越大, 促进效应越强, 这是由于 DOM 与芘分子之间通过累积吸附或共吸附增加高岭土对芘的吸附. DOM 促进了芘在泥炭和高岭土上的解吸, 并且促进效应随分子量的增加而增强. 此外, 芘在泥炭和高岭土上的解吸均存在迟滞现象, 均在低浓度时表现出更明显的效应. DOM_{bulk} 和 $DOM_{>14000 Da}$ 增加了芘在泥炭上的解吸迟滞现象, 但降低了其高岭土上的解吸迟滞现象.

关键词 可溶性有机质(DOM), 芘, 泥炭, 高岭土, 吸附/解吸.

Effects of dissolved organic matter on the adsorption and desorption of pyrene on peat and kaolin

XU Jiaping¹ WU Jizhou² WANG Yu¹ LU Yuan^{1**} SUN Hongwen¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Nankai University, Tianjin, 300350, China; 2. Guangzhou Jingcheng Testing Technology Company Limited, Guangzhou, 511400, China)

Abstract: In order to understand the effects of dissolved organic matter (DOM) on the adsorption and desorption properties of hydrophobic organic pollutants, a typical polycyclic aromatic hydrocarbon compound pyrene (tetracyclic) was selected as the target pollutant in this study. Batch experiments were conducted to investigate the effects of different fractions of DOM on the adsorption and desorption characteristics of pyrene on peat and kaolin. The results indicated that the adsorption and desorption data were well fitted by Freundlich Model ($R^2 > 0.93$). The addition of DOM inhibited the adsorption of pyrene on peat and the inhibition effects were more significant with the increase of molecular weight DOM, which caused by the competitive effects between DOM and pyrene, solubilization of pyrene, and the blocking of micro-pores on peat surface. On the contrary, DOM enhanced the adsorption of pyrene on kaolin via accumulated adsorption and co-adsorption. The higher the molecular weight of DOM, the more significant the promotion effects presented. DOM

2020 年 6 月 14 日收稿 (Received: June 14, 2020).

* 国家自然科学基金(41773109)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(41773109).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel:13752318183, E-mail:luyuan@nankai.edu.cn

increased the desorption of pyrene on both peat and kaolin and the desorption capacity enhanced with increasing molecular weight of DOM. Besides that, desorption hysteresis was observed for the desorption of pyrene from peat and kaolin, DOM_{bulk} and $\text{DOM}_{>14000\text{Da}}$ enhanced the desorption hysteresis of pyrene from peat whereas inhibited that from kaolin.

Keywords: dissolved organic matter, pyrene, peat, kaolin, adsorption/desorption.

多环芳烃(PAHs)是一类广泛分布于水体、土壤等多种环境介质中的憎水性有机污染物(HOCs),由自然及人为活动产生,具有“三致”危害,已经被多个国家列为优先控制的污染物^[1]. 其中具有四环对称结构的芘是 PAHs 污染的检测指示物,由于其极高的疏水性,容易吸附到固相颗粒上.

溶解性有机质(DOM)是指能够通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径滤膜的一类由腐殖酸、蛋白质、氨基酸和多糖等组成的有机物混合体,广泛分布于陆地及水生生态系统中,是天然有机质中最活跃的部分^[2]. 此外,DOM 同时具有疏水性和亲水性,可以通过多种作用力吸附 HOCs,包括疏水性分配、配体交换和氢键等,因此能够对 HOCs 在环境中的迁移转化产生显著影响^[3].

吸附/解吸是 HOCs 在环境中迁移转化的基本过程,大量研究表明 DOM 会影响 HOCs 在不同吸附剂上的吸附和解吸行为. 其中对吸附的影响包含抑制和促进两方面作用:一方面是 DOM 会通过竞争或增溶作用降低 HOCs 的吸附^[4]. 例如木薯秆堆肥 DOM(CC)和水稻土 DOM(SPd)降低了 2,4-二氯苯氧乙酸在不同铁铝土上的吸附情况,其中 CC 处理组中吸附的降低率达 36.7%—58.8%;SPd 处理组降低率达 10.7%—29.5%^[5]. Chen 等得到了相似的结论,DOM 的应用降低了土壤对扑草净的吸附,且分子量 $>14000\ \text{Da}$ 的 DOM 效果最为明显^[6]. 然而,一些研究得到了相反的结论,DOM 也会通过共吸附或累积吸附增加 HOCs 在吸附剂上的吸附^[4,5]. 有机酸或 DOM 会增加始成土(Hapudic cambisols)对异丙隆的吸附^[7]. Haham 等也发现 DOM 能够增加磺胺在巴士拉土壤上的吸附^[8]. 研究报道 DOM 的添加能促进 HOCs 的解吸,主要归因于 DOM 与 HOCs 形成复合体,增加了 HOCs 的溶解度^[9]. 例如研究发现外源 DOM 增加了双酚 A 在潮土和黑土上的解吸^[10]. 如上所述,DOM 是一类连续分子量有机物的复合体,不同 DOM 的结构和性质可能发生很大变化,这也是导致其不同环境效应的一个重要原因. 因此,根据分子量将 DOM 分为不同的组分,将有利于深入理解 DOM 对 HOCs 在不同吸附剂上吸附和解吸行为的影响的微观机制,这方面的报道还相对较少,有待进一步系统的研究.

本研究采用泥炭和高岭土作为典型的有机和无机组分吸附剂,四环 PAHs 芘作为典型 HOC 代表,研究河口沉积物提取的 DOM 及其不同分子量组分对 HOCs 吸附和解吸的影响,采用 Freundlich 模型拟合实验数据,并计算解吸迟滞系数(HI),以期对评价 DOM 对 HOCs 吸附和解吸行为的影响提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

色谱纯芘(Pyr, 纯度 $>98\%$)购自美国 J&K Chemical 公司. 叠氮化钠(分析纯)和高岭土购自天津市江天化工技术有限公司. 泥炭购自国际腐殖质协会(IHSS). 透析袋购自美国 Spectrum Inc. 公司.

表层沉积物样品采自天津市北塘河口,经自然风干、研磨过筛(100 目)后进行 DOM 的提取和分级. 根据前期的实验方法,以 1:2(W/V)的固液比提取 DOM,所得滤液即为 DOM 溶液(即 DOM_{bulk}),然后利用不同孔径透析袋将 DOM_{bulk} 按分子量大小分级($\text{DOM}_{<1000}$, $\text{DOM}_{1000-14000}$, $\text{DOM}_{>14000}$)^[11-12].

1.2 DOM 对芘在吸附剂上吸附与解吸的影响

首先进行芘在吸附剂上吸附与解吸动力学实验以确定平衡时间,具体步骤与下述等温吸附和解吸实验类似.

等温吸附实验:将 $0.02\ \text{g}$ 过 100 目筛的泥炭或者高岭土放置在 $22\ \text{mL}$ 含有聚四氟乙烯盖子的样品瓶中,并加入 $20\ \text{mL}\ 1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DOM_{bulk} , 然后加入一定量芘储备液(其中 $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 为抑菌剂; $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 背景溶液调节离子强度),旋紧瓶盖,在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下避光振荡至平衡后取出样品,在

3000 r·min⁻¹下离心 20 min, 测定上清液中芘的浓度. 以不加吸附剂的样品作为空白对照计算芘的吸附量, 每组实验设置 3 个重复.

等温解吸实验: 该部分实验在上述吸附实验的基础上进行. 取出吸附平衡的样品瓶, 倾倒入 90% 的上清液, 加入不含芘的等体积溶液 (200 mg·L⁻¹ NaN₃, 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂), 同时保证 DOM_{bulk} 的浓度为 1 mg·L⁻¹ C, 然后按照上述实验步骤进行.

1.3 检测方法

采用高效液相色谱仪 (Waters 1525 美国)、C₁₈ 柱 (Vydac, 5 μm, 2.1 mm × 250 mm, Waters, 美国) 测定样品中芘的浓度. 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 流动相为乙腈:水 = 80:20 (V/V), 检测器为荧光检测器, 其中激发波长和发射波长分别为 333 nm 和 390 nm. 芘的浓度采用外标定量法. 根据质量平衡法计算被吸附的芘的量.

1.4 数据处理

数据结果分析在 Excel, SPSS 19.0 及 Origin 2015 等统计软件上进行.

吸附和解吸数据采用 Freundlich 模型进行拟合, 见公式 (1):

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (1)$$

式中, K_f 是单位吸附剂吸附容量的系数; n 是 Freundlich 指数, 表示吸附的非线性程度, 当 $n = 1$ 时为线性吸附, 当 $n \neq 1$ 时为非线性吸附, n 值越小, 非线性越强^[12]. 吸附和解吸过程中的分配系数分别用 K_a 和 K_d 表示.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 DOM 对芘在泥炭和高岭土上吸附的影响

根据动力学实验结果, 泥炭和高岭土对芘的吸附量分别在 15 min 和 12 h 内达到了 99.5%, 因此以 24 h 作为吸附平衡时间以保证实验的准确性.

图 1 展示了 DOM 及其不同分子量组分存在的情况下, 芘在泥炭 (a) 和高岭土 (b) 上的吸附等温线. 吸附等温线均采用 Freundlich 模型进行较好的拟合 ($R^2 > 0.93$), 结果见表 1. 而采用 Langmuir 模型拟合结果显示最大吸附量为负值, 这与实际情况不符, 因此未被列入后续分析. 由此可见, 芘在泥炭和高岭土上的吸附是自发的、非均质多层吸附, 以物理吸附为主. 吴东明等获得了与本研究相似的结论, 与 Langmuir 模型相比, Freundlich 模型更适合描述铁铝土对 2, 4-D 的吸附^[5].

添加 DOM 及其不同分子量组分后, 泥炭对芘的吸附明显受到抑制. 其中未添加 DOM 的对照组中 $\lg K_f$ 为 4.36, 添加 DOM 的实验组中 $\lg K_f$ 降至 3.58—4.03. 根据 Duncan 法进行多重比较分析, 不同处理组之间及处理组与对照组间均有显著性差异 ($P < 0.05$). 同时, DOM 的不同分子量组分对吸附抑制作用依次为 $\text{DOM}_{>14000} > \text{DOM}_{\text{bulk}} > \text{DOM}_{1000-14000} > \text{DOM}_{<1000}$, 总体上呈现出 DOM 分子量越大, 抑制作用越明显的趋势. 其他研究也得出了类似的结论, 秸秆和污泥提取的 DOM 降低了扑草净在土壤上的吸附, 并且与小分子量 DOM (<3500 Da) 和中分子量 DOM (3500 Da < MW < 14000 Da) 相比, 高分子量 DOM (>14000 Da) 的抑制作用最明显^[6].

DOM 的添加促进了芘在高岭土上的吸附. 其中未添加 DOM 的对照组中 $\lg K_f$ 为 2.33, 添加 DOM 的实验组中 $\lg K_f$ 升至 2.49—2.91. 多重比较结果显示不同处理对芘在高岭土上吸附的促进作用存在显著的差异 ($P < 0.05$), 总体上 DOM 分子量越大, 其产生的促进作用越明显. 在空白处理中, 芘在高岭土上的吸附率仅为 17.8%; 而在添加了 DOM 的所有处理中, 芘的吸附率均有所提高. 其中 $\text{DOM}_{<1000}$ 产生了 23.9% 的吸附率, $\text{DOM}_{>14000}$ 产生了 44.7% 的吸附率, 与对照相比, 促进率分别为 34.4% 和 151%. 已有研究中也报道了类似的结果, 例如 Ding 等研究了有机酸或 DOM 对异丙隆在 Hap udic cambisols 上吸附的情况, 结果发现对照组中 K_f 值为 $(0.37 \pm 0.01) \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 添加苹果酸、柠檬酸、秸秆源 DOM 和污泥源 DOM 处理的 K_f 值分别升高至 (1.03 ± 0.02) 、 (1.12 ± 0.03) 、 $(1.28 \pm 0.03) \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[7].

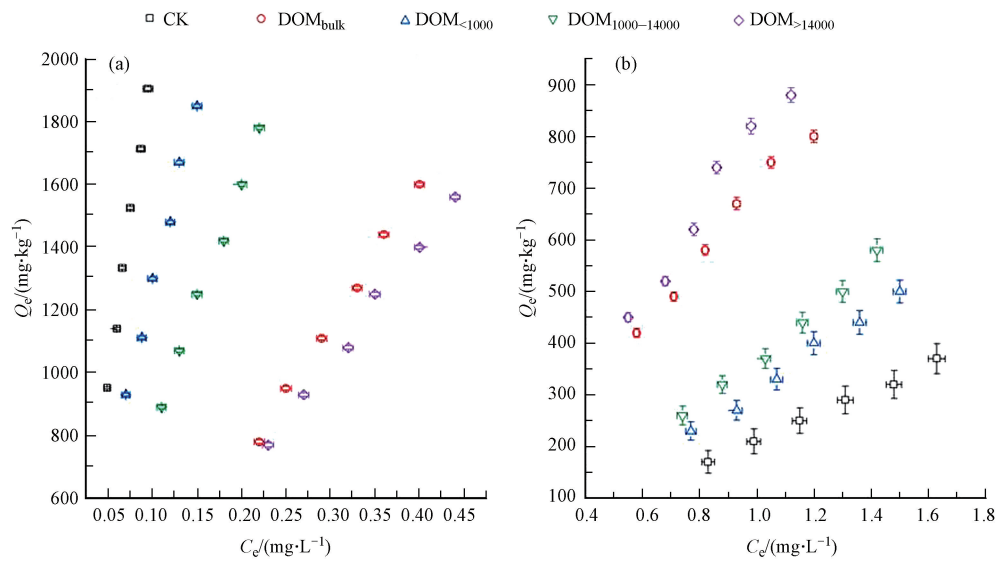


图 1 DOM 对芘在泥炭(a)和高岭土(b)上吸附的影响
Fig. 1 Effects of DOM on the adsorption of pyrene on peat(a) and kaolin(b).

表 1 芘在泥炭和高岭土上吸附等温线分配系数 $\lg K_f$
Table 1 $\lg K_f$ of adsorption isotherms of pyrene on peat and kaolin

DOM 组分 DOM component	吸附剂 Sorbent	$\lg K_f$	n	R^2
CK	泥炭	4.36	1.06	0.99
	高岭土	2.33	1.13	1.00
$\text{DOM}_{<1000}$	泥炭	4.03	0.92	0.99
	高岭土	2.49	1.20	0.99
$\text{DOM}_{1000-14000}$	泥炭	3.88	0.97	1.00
	高岭土	2.57	1.21	0.99
$\text{DOM}_{>14000}$	泥炭	3.58	1.08	1.00
	高岭土	2.91	1.02	0.97
DOM_{bulk}	泥炭	3.68	1.18	1.00
	高岭土	2.84	0.94	0.99

2.2 DOM 对芘在泥炭和高岭土上解吸的影响

芘在泥炭和高岭土上的解吸平衡时间分别为 30 min 和 12 h，仍采用 24 h 作为解吸平衡时间。添加 DOM 后，芘在泥炭(a)和高岭土(b)上的解吸等温线如图 2 所示，Freundlich 方程的拟合的结果见表 2。

添加不同分子量组分的 DOM 明显促进了芘在泥炭上的解吸行为。根据 Duncan 法多重比较结果，不同处理组之间及处理组与对照组间均存在显著性差异 ($P<0.05$)。分子量越大的 DOM 组分显示出越强的促进作用。对照组中 $\lg K_f$ 为 4.38，芘的解吸率只有 4.1%，这表明由于大部分被吸附的芘滞留在泥炭中而难以解吸。而在添加 DOM 后， $\text{DOM}_{<1000}$ 、 $\text{DOM}_{1000-14000}$ 和 $\text{DOM}_{>14000}$ 处理中 $\lg K_f$ 分别降低至 4.15、3.96 和 3.69，呈现出分量越大的 DOM 组分对芘在泥炭上的解吸促进作用越明显的趋势。 $\text{DOM}_{>14000}$ 和 $\text{DOM}_{<1000}$ 处理中芘的解吸率分别为 16.1% 和 6.6%。

DOM 同样促进了芘在高岭土上的解吸。经统计分析，不同分子量间之间及其与 CK 相比，均存在产生显著差异 ($P<0.05$)，但 $\text{DOM}_{>14000}$ 与 DOM_{bulk} 之间差异不显著。DOM 不同分子量组分的促进效应大小为： $\text{DOM}_{>14000} > \text{DOM}_{\text{bulk}} > \text{DOM}_{1000-14000} > \text{DOM}_{<1000}$ ，同样呈现出分子量越大，促进解吸效果越明显的趋势。在对照组中，芘在高岭土上解吸的 $\lg K_f$ 为 2.18，芘的解吸率达到了 88.0%，这说明大部分被高岭土吸附的芘可以解吸出来。而在添加 DOM 处理后， $\text{DOM}_{<1000}$ 、 $\text{DOM}_{1000-14000}$ 和 $\text{DOM}_{>14000}$ 处理中 $\lg K_f$ 分别降低至 1.95、1.81 和 1.36，分子量越大，对解吸的促进作用越明显， $\text{DOM}_{>14000}$ 解吸率最高，为

98.3% ;DOM_{<1000}解吸率最低,为 92.6% .与对照组相比,这二者的促进率分别为 11% 和 5% .

上述结论与许多已报道的研究结果类似,即 DOM 的添加促进了 HOCs 在吸附剂上的解吸.高鹏等人发现在猪粪源 DOM 存在的条件下,甲草胺解吸过程的 K_f 从 72.3 L·kg⁻¹ 降低至 15.8—32.2 L·kg⁻¹ [13] .外源 DOM 的添加增加了双酚 A 在潮土和黑土上的解吸,在潮土中 K_f 从 41.7 降低至 26.4—34.7 L·kg⁻¹ ;在黑土中 K_f 从 30.9 L·kg⁻¹ 降低至 25.7—28.0 L·kg⁻¹ [10] .秸秆和污泥来源的 DOM 均提高了扑草净在土壤上的解吸,并且分子量越大,促进作用越明显 [6] .

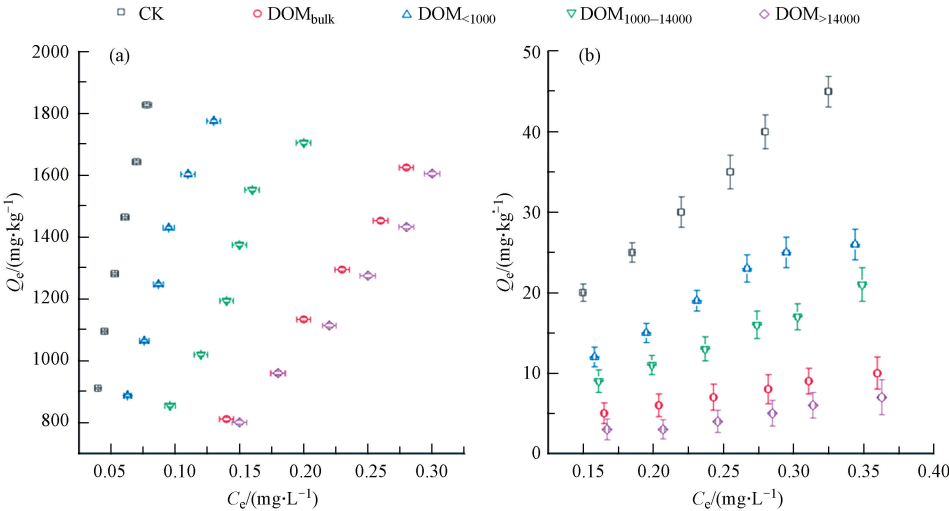


图 2 DOM 对芘在泥炭(a)和高岭土(b)上解吸的影响
Fig. 2 Effects of DOM on the desorption of pyrene on peat(a) and kaolin(b)

表 2 芘在泥炭和高岭土上解吸等温线分配系数 lgK_f
Table 2 lgK_f of adsorption isotherms of pyrene on peat and kaolin

DOM 组分 DOM component	吸附剂 Sorbent	lgK _f	n	R ²
CK	泥炭	4.38	1.00	0.99
	高岭土	2.18	1.07	1.00
DOM _{<1000}	泥炭	4.15	0.99	0.98
	高岭土	1.95	1.07	0.97
DOM _{1000—14000}	泥炭	3.96	1.02	0.96
	高岭土	1.81	1.09	0.99
DOM _{>14000}	泥炭	3.69	0.96	0.99
	高岭土	1.36	1.21	0.93
DOM _{bulk}	泥炭	3.76	1.01	0.99
	高岭土	1.40	0.90	1.00

解吸是有机污染物在环境中迁移的重要过程之一,特别是由于污染物与土壤成分的强作用力,出现了解吸滞后现象(锁定),对污染物的生物有效性和化学反应活性产生了重要的影响,一般认为只有那些可逆的、快速解吸的部分具有反应活性 [14-15] .为了定量描述解吸滞后现象,根据文献方法及 Freundlich 参数计算了不同浓度下的 HI,计算公式和结果见式 2 和表 3. 其中 HI>0 表明解吸滞后现象在统计学上显著 [9] .

$$HI = \frac{q_e^d - q_e^a}{q_e^a} \bigg| T, C_e \quad (2)$$

式中, d 表示解吸过程; a 表示吸附过程; q_e 和 C_e 分别表示芘在固相和液相中的浓度; T 表示实验时的温度.

根据表 3, 芘在泥炭上的解吸存在迟滞现象. HI 值随芘初始浓度的增加而降低,在低浓度时呈现

出更明显的趋势. 这是由于芘分子浓度增加, 高能吸附点位逐渐饱和, 吸附在高能位点上芘的相对比例下降, 促进了芘在泥炭上的解吸, 因而迟滞性减弱. 此外, DOM 不同分子量组分改变了 HI 值. $DOM_{<1000}$ 和 $DOM_{1000-14000}$ ($HI<0$) 降低了解吸迟滞程度; $DOM_{>14000}$ 和 DOM_{bulk} ($HI>0$) 明显增加了解吸迟滞程度.

表 3 不同处理组中芘在泥炭上的解吸迟滞系数 HI
Table 3 The desorption hysteresis index of pyrene from peat in different treatments

$C_e/(mg \cdot L^{-1})$	0.005	0.010	0.020	0.040	0.100
CK	0.32	0.28	0.23	0.19	0.13
$DOM_{<1000}$	-0.30	-0.26	-0.23	-0.19	-0.13
$DOM_{1000-14000}$	-0.21	-0.18	-0.15	-0.13	-0.09
$DOM_{>14000}$	0.96	0.80	0.66	0.52	0.36
DOM_{bulk}	1.52	1.24	0.99	0.77	0.51

芘在高岭土上的解吸也存在解吸迟滞现象, 具体结果见表 4. 不同平衡浓度对 HI 值的影响与上述泥炭的结果一致. 但 DOM 不同分子量组分对 HI 值的影响与上述不同. $DOM_{<1000}$ 处理对所有 HI 值影响均不显著; $DOM_{1000-14000}$ 处理中的 HI 值在 $0.005\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时为正, 在 $0.100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时为负. 而 $DOM_{>14000}$ 和 DOM_{bulk} 处理降低了迟滞现象.

表 4 不同处理组中芘在高岭土上的解吸迟滞系数
Table 4 The desorption hysteresis index of pyrene from kaolin in different treatments

$C_e/(mg \cdot L^{-1})$	0.005	0.010	0.020	0.040	0.100
CK	0.28	0.23	0.18	0.13	0.07
$DOM_{<1000}$	0.58	0.44	0.32	0.20	0.06
$DOM_{1000-14000}$	0.33	0.22	0.13	0.04	-0.07
$DOM_{>14000}$	-0.83	-0.80	-0.77	-0.74	-0.70
DOM_{bulk}	-0.40	-0.41	-0.43	-0.44	-0.46

2.3 DOM 对芘在泥炭上吸附影响的机理探讨

多个过程造成了 DOM 对芘分子在泥炭上吸附的抑制作用, 主要包括 DOM 与芘分子间的竞争作用、DOM 存在导致芘溶解度的增加及泥炭表面孔隙的堵塞等.

泥炭中主要分布着低能吸附点位和高能吸附点位^[16]. 这些结构紧实的高能点位在吸附中占据主导地位, 当水相中溶质的浓度较低时, 表现尤为明显^[17-18]. DOM 能够与溶液中的芘分子竞争泥炭上的高能点位, 因此芘浓度越低, DOM 的竞争效应越明显, 对芘在泥炭上的吸附的抑制程度越大.

泥炭吸附 DOM 后容易促进泥炭表面水分子团的形成^[19], 从而导致芘分子更难与泥炭表面的疏水性点位结合. 此外, 被泥炭吸附的 DOM 能够在溶液中形成类胶束的结构, 内部具有疏水性, 外壳具有亲水性, 因此, 疏水的内部可以吸附 HOCs^[20]. 分子量越大的 DOM 疏水性官能团越多, 与 HOCs 的结合能力越强, 对吸附的抑制作用越明显^[4,21]. 此外, 芘通过其自身的苯环与 DOM 上种类多样的官能团形成氢键或者 π 电子共轭键, 从而结合到 DOM 上, 降低其在泥炭上的吸附^[22].

DOM 溶液可能提高了 HOCs 的表观溶解度, 这与 DOM 溶液的浓度密切相关^[23-26]. 研究结果显示, 当 DOM 浓度高于 DOM 的临界胶束浓度 (CMC; 平均为数百 $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 菲的溶解度随着 DOM 浓度增加而明显增加^[27].

为了进一步阐明 DOM 对芘在泥炭上吸附影响的机制, 测定了泥炭和 DOM 作用后泥炭的表面积和微孔体积. 结果显示: 泥炭对 DOM 的吸附降低了泥炭的表面积和微孔体积, 结果如表 5 所示. 添加不同分子量组分的 DOM 后 (依次为: DOM_{bulk} 、 $DOM_{>14000}$ 、 $DOM_{1000-14000}$ 和 $DOM_{<1000}$), 表面积分别减少了 12.8%、35.6%、8.5%、5.3%; 微孔体积分别减少了 15.9%、36.4%、9.1% 和 4.5%. 吴东明等也发现, 预负载 DOM 后, 对铁铝土的 BET 表面积和孔体积的观察也都获得了类似的结论^[5]. 因此 DOM 造成了泥炭表面微孔的堵塞, 这是导致 DOM 抑制 HOCs 吸附的一个重要原因.

表 5 DOM 添加前后泥炭的比表面积和微孔体积
Table 5 BET surface area of peat with and without DOM

泥炭-DOM	比表面积 Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	微孔体积(Micropore volume)/(m ³ ·g ⁻¹)
泥炭	1.88	0.0088
泥炭-DOM _{<1000}	1.78	0.0084
泥炭-DOM _{1000—14000}	1.72	0.0080
泥炭-DOM _{>14000}	1.21	0.0056
泥炭-DOM _{bulk}	1.64	0.0074

2.4 DOM 对芘在高岭土上吸附影响的机理探讨

高岭土作为土壤中一类重要的硅酸盐粘土矿物,具有有机质含量低、比表面积大和表面电荷等特点,因此表现出良好的电子交换能力^[28]. DOM 促进芘在高岭土上的吸附主要有以下两方面原因:首先,吸附在高岭土上的 DOM 增加了高岭土表面的吸附位点,通过累积吸附增加芘在高岭土上的吸附.其次,芘与 DOM 分子形成复合体,共吸附于高岭土表面. DOM 分子量越大,共吸附与累积吸附作用越强,对吸附的促进作用越明显.

累积吸附是指 DOM 首先吸附到吸附剂上,使吸附剂的吸附容量增加,从而导致对 HOCs 的吸附增加^[27]. 高岭土的主要成分是高岭石, DOM 以“阳离子桥”和“水桥”与矿物的正电荷结合,再通过疏水作用、氢键等作用结合到高岭土表面,从而增加芘的累积吸附. 有研究报道了 DOM 增加了始成土对异丙隆的吸附,这是由于土壤中含有丰富的由高岭石或铁氧化物衍生而来的 1:1 型矿物,其属于可变电荷土壤,能够吸附阴离子和阳离子^[6]. 其他研究表明吸附在高岭土上的富里酸憎水性强、极性较低,因而增加了对菲在高岭土上的吸附^[28].

共吸附是指 HOCs 通过多种物理化学作用与 DOM 形成络合物,再同时吸附到吸附剂上^[27]. 本研究中,芘分子与 DOM 形成复合体,通过共吸附增加芘在高岭土上的吸附. DOM 通过其负电基团(羧基、酚羟基)与抗生素中正电基团之间的络合,促进了抗生素在针铁矿上的吸附^[29]. 研究利用泥炭腐殖酸包裹高岭土,形成有机黏土复合体,发现 DOM-高岭土复合物表面存在大量的聚亚甲基基团,从而增强了对菲的吸附作用^[30].

在本研究中,与有机质含量较高的泥炭相比,高岭土有机质含量很低,外源 DOM 与高岭土自身 DOM 的有机碳含量具有很大差异,会通过交换作用改变原有吸附剂的性质,增加其自身的有机碳含量,从而增加高岭土上的吸附点位通过共吸附增加对芘的吸附^[9].

2.5 DOM 对芘在吸附剂上解吸影响的机理探讨

DOM 含有丰富的活性官能团,如羟基、羧基和氨基等,因此能与芘分子形成络合物,促进其在高能吸附位点的解吸. 因此,分子量越大的 DOM 组分,所含有的活性官能团越丰富,对解吸的促进作用越强. 此外, DOM 的分子量越大,其内部会形成疏水性区域的能力越强,会与解吸下来的芘分子竞争吸附位点,进而促进了芘分子的解吸. 唐东民等也报道了 DOM 可以通过“增溶效应”和竞争作用促进苜蓿磺隆在水稻土上的解吸^[29]. DOM 也可能改变了吸附剂原来的性质^[6,13]. 在本研究中,不同分子量组分的 DOM 芘在泥炭和高岭土上的解吸迟滞现象产生了相反的影响. 由于泥炭和高岭土在有机质含量、表面形态结构等方面具有很大差异,泥炭对 DOM 的吸附能力强,而高岭土的吸附能力弱,造成了高分子量组分的 DOM 增加了芘在泥炭上的解吸迟滞程度而降低了其在高岭土上的解吸迟滞程度.

3 结论(Conclusion)

- (1)DOM 的添加抑制了芘在泥炭(有机质含量较高)上的吸附,但促进了芘在泥炭上的解吸. 并且 DOM 的不同分子量组分产生的效应存在显著差异,抑制和促进作用均随分子量的增加而增强.
- (2)DOM 的添加促进了高岭土(有机质含量很低)对芘的吸附与解吸,促进效应亦随其分子量的增加而增强.
- (3)DOM 对芘在不同吸附剂上吸附/解吸产生的抑制或促进效应是由吸附剂本身的性质如有机质

含量、DOM 的组成及结构等多方面因素共同导致的。

参考文献 (References)

- [1] AN C J, HUANG G H, YU H, et al. Effect of short-chain organic acids and pH on the behaviors of pyrene in soil-water system[J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 1423-1429.
- [2] ENGEL M, CHEFETZ B. Adsorptive fractionation of dissolved organic matter (DOM) by carbon nanotubes[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 197: 287-294.
- [3] 郑雅伟, 谯华, 张杨明稼, 等. 溶解性有机质对土壤中 TNT 迁移行为的影响[J]. *当代化工*, 2018, 47(7): 1511-1514.
ZHENG Y W, QIAO H, ZHANG Y M J, et al. Effect of dissolved organic matter on the migration behavior of TNT in soil [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2018, 47(7): 1511-1514 (in Chinese).
- [4] 梁雨. 外源 DOM 对不同极性有机污染物吸附行为影响实验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
LIANG Y. Experimental study on the effect of exogenous DOM on the adsorption behavior of organic pollutants with different polarities [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019 (in Chinese).
- [5] 吴东明, 任常琦, 李勤奋, 等. 溶解性有机质对铁铝土吸附 2, 4-D 的影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1090-1098.
WU D M, REN C Q, LI Q F. Influence of dissolved organic matter on sorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in ferralsol [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 1090-1098 (in Chinese).
- [6] CHEN G, LIN C, CHEN L. Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil[J]. *Chemosphere*, 2010, 79: 1046-1055.
- [7] DING Q, WU H L, XU Y, et al. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190: 823-832.
- [8] HAHAM H, OREN A, CHEFETZ B. Insight into the role of dissolved organic matter in sorption of sulfapyridine by semiarid soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 11870-11877.
- [9] 唐东民, 伍钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对芘在土壤中吸附解吸的影响[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(4): 814-819.
TANG D, WU J, CHEN H L, et al. Effect of dissolved organic matter on the sorption and desorption behavior of pyrene in soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(4): 814-819 (in Chinese).
- [10] 王巧慧. 溶解性有机质对双酚 A 在土壤中吸附与解吸的影响研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
WANG Q H. Effects of dissolved organic matter on sorption and desorption behaviors of bisphenol A in soils [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018 (in Chinese).
- [11] 吴济舟, 张稚妍, 孙红文. 无机离子对芘与天然溶解性有机质结合系数的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 1004-1009.
WU J Z, ZHANG Z Y, SUN H W. Impact of inorganic ions on the binding constant of pyrene with natural dissolved organic matter [J]. *Environmental chemistry*, 2010, 29(6): 1004-1009 (in Chinese).
- [12] 吴济舟. 溶解性有机质分组及各组分对芘的生物有效性及其吸附解吸的影响研究[D]. 天津: 南开大学, 2012.
WU J Z. Fractionation of dissolved organic matter and the impact of the fractions on the bioavailability and sorption-desorption of pyrene [D]. Tianjin: Nankai University, 2012 (in Chinese).
- [13] 高鹏, 张照韩, 孙清芳, 等. 溶解性有机质对甲草胺在土壤中吸附行为影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2012, 44(2): 66-69.
GAO P, ZHANG Z H, SUN Q F, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption behavior of alachlor in soil [J]. *Journal of HARBIN Institute of Technology*, 2012, 44(2): 66-69 (in Chinese).
- [14] 程广煊. 黑碳对沉积物中壬基酚吸附/解吸和微生物降解的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
CHENG G H. Effect of black carbon on sorption, desorption and biodegradation of nonylphenol in sediment [D]. Hangzhou, Zhejiang University, 2015 (in Chinese).
- [15] 齐亚超, 张承东, 王贺. 黑碳对土壤和沉积物中菲的吸附解吸行为及生物可利用性的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 848-855.
QI Y C, ZHANG C D, WANG H. Effect of black carbon on sorption, desorption, and bioavailability of phenanthrene in soil and sediment [J]. *Environmental chemistry*, 2010, 29(5): 848-855 (in Chinese).
- [16] 徐晓阳. 土壤中菲的形态及其生物可利用性研究[D]. 天津: 南开大学, 2010.
XU X Y. The sorbed forms of phenanthrene in soils and its bioavailability [D]. Tianjin: Nankai University, 2010 (in Chinese).
- [17] SANDER M, PIGNATELLO J J. Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: Insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39: 1606-1615.
- [18] ZHANG S, SHAO T, BEKAROGLU S S K, et al. Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: Effects of background solution chemistry[J]. *Water Research*, 2010, 44: 2067-2074.
- [19] WANG X, LU J, XING B. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: Influence of adsorbed organic matter[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42: 3207-3212.
- [20] 丁海涛, 赵青, 宋薇, 等. 溶解性腐殖酸与多环芳烃相互作用机理[J]. *生态学杂志*, 2020, 30(4): 1-11.

- DING H T, ZHAO Q, SONG W. Mechanism of interaction between dissolved humic acid and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Chinese Journal of Ecology, 2020, 30 (4): 1-11 (in Chinese).
- [21] AKKANEN J, VOGT R, KUKKONEN J K. Essential characteristics of natural dissolved organic matter affecting the sorption of hydrophobic organic contaminants[J]. Aquatic Sciences, 2004, 66: 171-177.
- [22] HONG L, GHOSH U, MAHAJAN T, et al. PAH sorption mechanism and partitioning behavior in lampblack-impacted soils from former oil-gas plant sites[J]. Environmental Science Technology, 2003, 37: 3625-3634.
- [23] CHIOU C T, MALCOLM R L, BRINTON T I, et al. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids[J]. Environmental Science Technology, 1986, 20: 502-508.
- [24] KIM Y, LEE D. Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter[J]. Journal Hazard Materials, 2002, 91: 113-127.
- [25] LALAH J O, WANGIGA S O. Binding and water solubility enhancement of ¹⁴C-Benzo[a]Pyrene by dissolved organic matter in freshwater in Kenya[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 77: 816-825.
- [26] PEURAVUORI J. Partition coefficients of pyrene to lake aquatic humic matter determined by fluorescence quenching and solubility enhancement[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 429: 65-73.
- [27] 吴文伶. 离子型化合物对菲吸附解吸影响研究 [D]. 天津: 南开大学, 2010.
WU W L. Effect of ionic compounds on phenanthrene sorption/desorption [D]. Tianjin: Nankai University, 2010 (in Chinese).
- [28] 梅婷. 典型土壤矿物对有机肿类药物吸附行为研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2015.
MEI T. Study on adsorption behavior of typical soil minerals to organic arsine drugs [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2015 (in Chinese).
- [29] 唐东民, 伍钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对苊噻磺隆在土壤中吸附解吸行为的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1716-1720.
TANG D M, WU J, CHEN H L, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption-desorption behavior of bensulfuron-methyl in soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(5): 1716-1720 (in Chinese).
- [30] FENG X J, SIMPSON A J, SIMPSON M J. Investigating the role of mineral-bound humic acid in phenanthrene sorption [J]. Environmental Science Technology, 2006, 40 (10): 3260-3266.