

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.04.2016081902

王琳, 田路萍, 李芳芳, 等. 脂肪族在不同组分胡敏酸与非结合中的作用[J]. 环境化学, 2017, 36(4): 745-752.

WANG Lin, TIAN Luping, LI Fangfang, et al. The role of aliphatics in the binding of phenanthrene to different fractions of humic acid[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4): 745-752.

脂肪族在不同组分胡敏酸与非结合中的作用*

王 琳 田路萍 李芳芳 吴 敏**

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500)

摘 要 多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)对人类健康和生态环境的危害近年来备受关注, 有关 PAHs 在 DOM 上吸附特征的研究已有大量报道. 但 DOM 构成成分的复杂性给 PAHs 与 DOM 相互作用的研究工作带来了困难. 将 DOM 分离为不同化学结构和元素组成的组分, 并分析其不同组分对与 PAHs 相互作用的具体贡献十分必要. 本研究利用离子交换树脂将胡敏酸(Humic acid, HA)按照疏水性和酸碱性分离为不同组分, 使用透析平衡法确定不同结构的 HA 与非(PHE)的结合平衡常数, 并对结合后样品进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析. 结果显示, HA 组分中的极性和脂肪族含量对 PHE 在 HA 上的结合有重要影响和不同的贡献机制. 疏水性 HA 组分对 PHE 的结合亲和力高于亲水性 HA 组分, 疏水性中性组分(HoN)与 PHE 之间的结合系数最高, 亲水性酸性组分(HiA)对 PHE 在 HA 上的结合贡献最少, HoN 对 PHE 的环境风险有重要影响. 研究中首次通过对结合前后不同有机质组分的 FTIR 光谱图的对比分析, 进一步证明脂肪族是 HA 中与 PHE 发生相互作用的主要组分.

关键词 胡敏酸, 离子交换树脂, 多环芳烃, 吸附, 疏水性中性组分(HoN).

The role of aliphatics in the binding of phenanthrene to different fractions of humic acid

WANG Lin TIAN Luping LI Fangfang WU Min**

(Faculty of Environmental Science & Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract: The harm of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to human health and ecological environment has attracted a great deal of research attention, and large number of studies about PAHs adsorption characteristics on DOM has been reported nowadays. However, due to the complex composition of DOM, it is difficult to explore the interaction between DOM and PAHs. It is highly necessary to analyze the specific contributions of DOM fractions, with different chemical structures and elemental compositions to the interactions between DOM and PAHs. According to the hydrophobicity and acid-base of DOM, ion exchange resins were used to separate humic acid (HA) in this study. The binding constants of Phenanthrene (PHE) to different HA fractions were measured using the dialysis equilibrium method, Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) spectra of HA fractions were analyzed after binding. The results showed that the polarity and aliphaticity of HA fractions obviously affected and significantly contributed to the binding of PHE with HA fractions by

2016 年 8 月 19 日收稿 (Received: August 19, 2016).

* 国家自然科学基金(41303092, 41173124)和云南省高层次人才引进项目(2010CI109)资助.

Supported by National Natural Scientific Foundation of China (41303092, 41173124) and the Recruitment Program of Highly Qualified Scholars in Yunnan (2010CI109).

* * 通讯联系人, E-mail: minwup@hotmail.com

Corresponding author, E-mail: minwup@hotmail.com

different mechanisms. All hydrophobic fractions showed relatively higher sorption affinity than the hydrophilic fractions. HoN showed the highest binding coefficient with PHE, and HA had little contribution to the overall binding capability of PHE to HA. This indicated that HoN of DOM might play an important role in the environmental fate of PHE. Comparison between FTIR spectra of original HA fractions and the HA fractions after binding with PHE further proved that the aliphaticity of HA is the main component that interact with PHE.

Keywords: humic acid, ion exchange resin, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), sorption, hydrophobic neutral (HoN).

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 具有急性细胞毒性、免疫毒性以及致癌致突变性,对水生生物和人类存在诱导致突的风险和急性毒性^[1-3].Xiao 等提出 PAHs 具有强疏水性、生物组织富集性以及食物链放大性^[4],PAHs 对人类健康和生态系统的危害备受研究者的关注^[4-5].作为一种环境介质,溶解性有机质 (Dissolved organic matter, DOM) 是一种广泛存在于环境中的复杂混合物,主要由芳香环、脂肪碳结构和其他不同尺寸的分子组成^[7].DOM 在水生生态系统中的相对浓度较低,但是由于 DOM 水溶性较高,因此较高比例的污染物都吸附在 DOM 上^[8],环境中的 DOM 与许多金属元素和有机污染物结合后,能影响污染物的化学形态、迁移转化规律和生物有效性,产生重要的生态环境效应^[9-11].例如,DOM 对有机污染物在水环境光化学转化中有重要影响,天然水中的 DOM 对氧氟沙星和诺氟沙星的光降解总体表现为抑制作用.淡水中高浓度的 DOM 主要通过竞争光吸收抑制氧氟沙星和诺氟沙星的光解,而海水中低浓度的 DOM 可以通过淬灭活性物种抑制两种抗生素的光解^[12].因此,研究 DOM 与有机污染物之间的相互作用机理是探究有机污染物行为和环境风险的关键.

有机质作为重要的地质吸附剂,它对 HOCs 在土壤/沉积物中的生物化学效应具有重要影响^[13].但值得注意的是 DOM 的构成组分复杂,高分子物质众多,不同化学结构及元素组成的 DOM 对其与污染物的相互作用影响差异显著^[14].因此,给 DOM 与污染物的相互作用机理的研究工作带来困难.李等^[15]在研究羟基自由基对不同来源溶解性有机质 (DOM) 的氧化能力中发现,因来源与类别的差异,不同 DOM 不仅初始的荧光激发-发射矩阵光谱存在差别,且在 $\cdot\text{OH}$ 氧化过程中 EEMs 的变化也表现出显著的不同.DOM 中不同化学性质的组分对污染物的吸附行为具有不同的影响和贡献^[16-18].Kang 和 Xing 发现菲 (Phenanthrene, PHE) 在胡敏酸 (Humic acid, HA) 上的吸附系数随着 HA 提取批次的增加而增加,PHE 的吸附系数与 HA 的脂肪族含量正相关.吸附等温线的非线性与 HA 脂肪族含量呈负相关关系,另外,极性越高的 HA 组分对 PHE 的吸附能力越弱^[19].PHE 在土壤有机质上吸附的过程中,不同形态的有机质组分由于结构的异质性导致了吸附能力的强弱差异.有机质自身的物化特性是影响其吸附行为不可忽视的因素^[14].

本研究中利用离子交换树脂,根据疏水性和酸碱性将 HA 分离成不同组分,用透析平衡法确定 PHE 与不同组分 HA 的结合常数,并首次使用傅里叶变换红外光谱分析仪对与 PHE 结合前后的 DOM 组分进行化学结构分析,以探究 PHE 在不同组分溶解性有机质上的结合特征,及不同组分 DOM 对 PHE 的环境行为及环境风险的影响.

1 材料及方法 (Materials and methods)

1.1 化学药品

研究中用到的 PHE (97%) 购买于 Acros (比利时) 公司,其他化学试剂纯度也均达到分析纯级.PHE 在水中的溶解度较低 ($1.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),在配制 PHE 储备液时先用甲醇作为助溶剂将 PHE 以较高浓度 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶解在甲醇中,之后再稀释到背景溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaN}_3$) 中.助溶剂在总溶液中占到的体积比保持在 0.1% 以下,以避免助溶剂对实验的影响.PHE 的物理化学特性如表 1 所示.

1.2 不同组分胡敏酸的制备

研究中提取 HA 的土样于 2009 年 10 月采自滇池沉积物,地点位于云南省昆明市滇池水域附近

(24°48'N,102°39'E).采集到的沉积物经过冷干、深度研磨后过 100 目筛.得到的土样用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 和 0.1 mol·L⁻¹Na₄P₂O₇的混合液(体积:质量=50:1)浸泡,混合物在室温下避光摇匀振荡(25 ℃, 200 r·min⁻¹),平衡 1 d 后离心(1000 r·min⁻¹, 15 min),收集到的上清液用 HCl 酸化至 pH=1,将得到的胡敏酸沉淀冷干、研磨之后得到 HA 粉末.称取 4 g HA 粉末溶解于 NaOH 溶液中(pH=12),摇匀振荡过夜,滴加 HCl 将溶液 pH 值调节到 7.0.HA 的分离用 Amberlite XAD-8 resin (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO),阳离子交换树脂 Amberlyst 15(Merck, Darmstadt, Germany)以及阴离子交换树脂 Amberlyst A-21(Merck, Darmstadt, Germany)进行分离,操作过程参照 Leenheer 等^[20]提出的溶解有机质分离方法.

最终得到本研究中的 4 种 HA 组分:疏水酸性有机质(Hydrophobic acid, HoA),疏水中性有机质(Hydrophobic neutral, HoN),亲水中性有机质(Hydrophilic neutral, HiN)以及亲水酸性有机质(hydrophilic acid, HiA).分离完成后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤 4 种组分的溶液,得到 4 种 HA 组分的储备液.为避免 HA 小分子扩散在渗透膜平衡试验中的影响,小于 3500 Da 的小分子用透析袋(Fisher Scientific,3500 Da)预先除去^[21].使用前透析袋先用去离子水清洗 3 次,之后依次用 1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃和 1 mol·L⁻¹NaHCO₃浸泡 30 min,以去除生产过程中附着在透析袋上的苯酸钠防腐剂^[22].将 4 种 DOM 溶液装入准备好的透析袋中,两端打结锁紧,用去离子水和超纯水依次清洗 3 遍,之后浸泡在超纯水中,每日更换超纯水两次,直至浸泡后的超纯水中的有机碳含量低于 TOC(Vario TOC APSA-370, Elementar)检测限(0.05 mg·L⁻¹),最后将 4 种 HA 浸泡在背景溶液(0.01 mol·L⁻¹NaCl,200 mg·L⁻¹ NaN₃)中,背景溶液每日更换 3 次,2 d 后检测浸泡前后的背景溶液,用紫外可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司, 752)进行测定,在 254 nm 波长处响应值一致时取出模内的 HA 溶液^[22].HA 组分表征前将 HA 溶液冷干,用傅里叶红外光谱(FTIR,Varian 640-IR)测定 HA 不同组分及其与 PHE 吸附前后的基团,KBr 粉末与 HA 样品的混合比例为 1000:1,光谱扫描范围 4000—400 cm⁻¹;用元素分析仪(MicroCube, Elementar, Germany)测定组分的 C、H、O、N、S 元素百分含量.

1.3 菲与不同组分胡敏酸的结合

在透析平衡实验中,将预处理后的透析管一端打结制成透析袋,放置在 40 mL 的瓶子中,在透析袋中加入 20 mL HA (30 mg C·L⁻¹),膜外加入背景溶液和不同浓度的 PHE 溶液(8—80 μg·L⁻¹)共计 20 mL,背景溶液用于稀释 PHE 溶液,加入体积根据换算得到,最后用聚四氟乙烯垫片的螺纹盖子盖紧.4 种 DOM 组分的实验体系在 25 ℃、避光条件下振荡平衡,根据预实验结果,7 d 的时间足够使 PHE 与 HA 的结合达到动态平衡.实验体系达到动态平衡后,用高效液相色谱(Agilent Technologies1200)测定分析 PHE,色谱柱为反相柱 C8(5 μm, 4.6 mm×150 mm),流动相为甲醇:水=72:28(V:V),流速 1 mL·min⁻¹,保留时间为 8 min.得到的吸附等温线用 Freundlich 模型进行拟合(SigmaPlot 10.0).

Freundlich model:

$$\lg C_b = \lg K_F + n \lg C_f$$

(1)

式中,C_b(μg·kg⁻¹ C):PHE 在 DOM 上的结合浓度;C_f(μg·L⁻¹):PHE 在体系中的自由浓度;K_F: Freundlich 吸附系数;n:非线性指数.

表 1 PHE 的物理化学特性
Table 1 The physicochemical properties of PHE

名称 Chemical name	缩写 Abbreviation	分子式 Chemical formula	分子量 Molecular weight/ (g·mol ⁻¹)	水溶解度 Solubility in water/ (mg·L ⁻¹)	lgK _{ow}	分子结构 Molecular structure
Phenanthrene	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178.23	1.3	4.46	

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同胡敏酸组分的性质

HoA、HoN、HiA 和 HiN 的 C、H、O、N、S 元素百分含量如表 2 所示.Aiken 等^[23]指出当 H/C 值大于1.3

时意味着有机质可能不属于腐殖质,表 2 中 HA 样品的 H/C 值均小于 1.3,证明了分离提纯的可靠性.从表 2 中可以看出两种疏水性组分的有机碳含量都高于两种亲水性组分;H/C 值常常作为 HA 中不饱和度和芳香性的指标,H/C 值低表示组分含有较高的不饱和度和芳香性^[24],因此 HiN 的 H/C 值最高表示该组分饱和度最高.另外,(N+O)/C 比值常作为极性指数,该值越大,表示 HA 组分的极性越强,HA 组分的水溶性越大^[25].从元素分析数据可以看出两种疏水性组分(HoA、HoN)的(N + O)/C 值较低,说明 HoA 和 HoN 组分的极性较弱,非极性较强.4 种 HA 的极性由低到高顺序为 HoN、HoA、HiN、HiA.

表 2 不同胡敏酸组分的元素组成和原子比

Table 2 Elemental compositions and atomic ratios of the different humic acid fractions

样品	元素组成 Elemental contents/%					原子比 Atomic ratio			
	C	O	H	N	S	H/C	O/C	O/H	(N+O)/C
HoA	51.65	30.48	6.78	3.28	0.71	0.22	0.59	7.63	0.65
HoN	58.54	21.78	5.11	0.55	0.20	0.23	0.37	2.44	0.38
HiA	35.48	38.87	4.67	2.32	0.11	0.12	1.10	5.05	1.16
HiN	38.68	36.55	8.81	0.42	0.32	0.24	0.94	14.05	0.96

HA 组分的傅里叶变换光谱如图 1 所示.不同红外光谱波段显示出不同的物质化学结构信息,3400 cm⁻¹左右的峰主要是酚羟基(—OH)伸缩振动峰^[17],而烷烃结构(—CH₂、—CH₃)则主要出现在 2850 cm⁻¹和 2920 cm⁻¹两个波段下^[19].1735 cm⁻¹附近包含—COOH 中的 C=O 振动吸收峰,相比于其他组分 HiA 的—COOH 响应较低,该现象与 Zhang 等^[26]的结果一致.图 1 中能明显观察到 HoA 和 HoN 两个疏水性组分有相对较高的烷烃特征吸收峰.4 种 HA 组分的脂肪碳含量顺序为 HiA<HiN<HoA<HoN,与元素分析的结果一致.

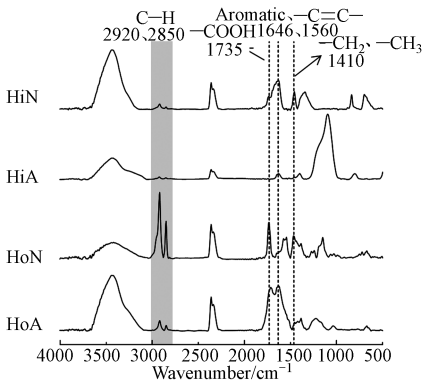


图 1 不同胡敏酸组分的傅里叶红外变换光谱

Fig.1 FTIR spectra of differenthumic acid fractions

2.2 PHE 与胡敏酸组分的结合

PHE 在 HA 组分上的吸附特征符合 Freundlich 模型,吸附参数如表 3 所示.Freundlich 模型中的 *n* 值代表吸附等温线的曲度,*n* 值越小表示非线性越明显.Pan 等^[27]发现在水和土壤的体系中 PHE (*n*=0.59—0.89)在土壤上的吸附呈非线性.从表 3 可以看出 PHE 在各 DOM 组分上的吸附均为非线性吸附.*n* 值在 HoN 中最高,在 HiA 中最低,顺序为: HiA<HiN<HoA<HoN.*n* 值常常被看作位点能量分布的指数,*n* 值小说明吸附位点更为多样^[28].相对于其他 *n* 值较高的组分,HiA 有更多多样化的结构和组成.

土壤有机质中的脂肪结构和芳香结构的吸附能力和吸附模型有很大的不同^[29].天然的有机吸附剂的吸附域分为扩张区域与压缩区域,类似于橡胶合成聚合物与玻璃的合成聚合物^[30-31].HA 压缩区域主要由芳香族组分构成,该区域上非极性有机物在土壤有机质上的吸附主要由范德华力和 π - π 作用控制^[32],吸附行为通常是非线性的.而 HA 脂肪区域类似于吸附橡皮^[29,33],属于扩散吸附^[33],主要由分配作用控制,吸附等温线也更为线性^[34].因此与亲水性组分相比,PHE 在脂肪族含量较高的疏水性组分上的结合更均一,且结合等温线更加线性.

另外,相较亲水性组分,PHE 在 HoA 和 HoN 上有较高的吸附(图 2),HA 组分对 PHE 的吸附能力依

次是: HoN>HoA>HiN>HiA, PHE 在 DOM 组分上的吸附能力与 DOM 组分的极性变化趋势一致,这符合相似相溶的原理^[19]. 土壤有机质的极性对其与疏水性有机物(HOCs)之间的吸附亲和力有重要影响^[25,35],有研究指出腐殖质极性的增加会影响腐殖质与疏水性化合物之间的相互作用^[36],极性较高的腐殖质对疏水性化合物的吸附较低^[14,37],疏水性污染物的 K_{oc} 值随着有机吸附剂极性的降低而增加,疏水性化合物在胡敏酸上的吸附随着胡敏酸极性的增强而减弱^[38].

此外高脂肪含量的 HA 组分对 HOCs 的吸附有较高的亲和力^[39],HA 组分中的脂肪族对 PHE 的吸附亲和力同样有影响^[40].有研究报道脂肪族含量对 PHE 在 HA 组分上的吸附有促进作用^[14,19,29,41],脂肪族含量高的 HA 对 PHE 的吸附能力高于富含芳香族的 HA^[29].PHE 主要吸附在由分配作用主导的橡胶状无定形非极性脂肪区域^[33,42],该区域相对密度较低,为 PHE 的吸附提供了有利条件^[42].因此猜测 HA 中的脂肪族是主要与 PHE 发生相互作用的组分,与 PHE 结合前后 HA 组分的红外光谱分析会进一步验证这一观点.

表 3 PHE 与 4 种 DOM 组分的吸附等温线拟合结果

Table 3 The fitting results of the binding isotherms for of PHE with humic acid fractions

样品 Sample	Freundlich model parameters				K_d	$\lg K_{oc}$
	n	$\lg K_F$	R^2_{adj}	SEE	$C_f = 0.01C_s$	$C_f = 0.01C_s$
HoA	0.93	1.42	0.98	0.04	21.76	0.90
HoN	0.94	1.61	0.98	0.05	35.03	1.11
HiA	0.80	1.04	0.94	0.07	6.57	0.38
HiN	0.86	1.20	0.97	0.06	11.15	0.61

注: n :非线性指数; $\lg K_F$: Freundlich 吸附系数 $[(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^n]$; SEE: 标准差; K_{oc} : 有机碳标准化分配系数; K_d : 吸附分配系数; C_s : 常温下 PHE 在水中的溶解度; C_f : 液相中自由溶解态的 PHE 浓度 $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$.

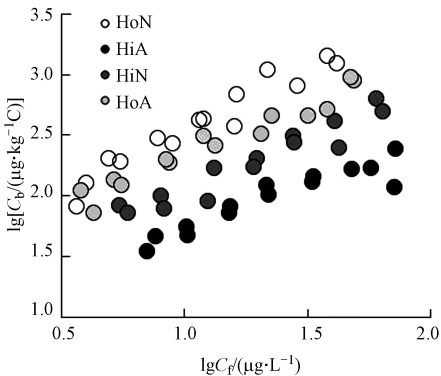


图 2 PHE 与不同组分 HA 上的结合等温线

Fig.2 Binding isotherms of PHE with different HA fractions

2.3 原始胡敏酸组分及与 PHE 结合后胡敏酸组分的红外光谱分析

HA 组分与 PHE 结合前后的傅里叶变换红外光谱图如图 3 所示,HA 组分及 PHE 均有明显的红外特征峰.HA 组分官能团的 FTIR 信号在与 PHE 结合后发生了变化,例如,与 PHE 结合后的 HoA 在 1735 cm^{-1} 处—COOH 吸收峰发生削弱(图 3B),HoA 在 1646 cm^{-1} 处的—C=C—结构在 HoA 与 PHE 结合后发生削减(图 3B),芳香族是 HA 压缩区域的主要结构,PHE 在该区域上的吸附主要受到范德华力和 π - π 作用控制^[32].PHE 在与 HoA 结合的过程中,HoA 中的芳香族组分通过 π - π 作用影响了 HoA 对 PHE 的结合.通过上一节的分析,HA 中的脂肪族组分对 PHE 的吸附能力高于芳香族组分^[29],PHE 主要吸附在橡胶状脂肪区域^[33,42].值得注意的是同原始的 HA 组分红外谱图相比,除与 PHE 结合较少的 HiA 组分外,其余 4 种与 PHE 结合较强的 HA 组分中脂肪族的红外响应信号都有不同程度的削弱,以 HoN 组分和 HoA 组分最为明显(图 3A、B),说明 PHE 在与 HA 组分结合的过程中与 HA 中的脂肪类物质有相互作用.胡敏酸中的脂肪族对 PHE 的高吸附亲和力可能是由于脂肪族组分具有特定的晶体或非晶体特性所致^[43-44].

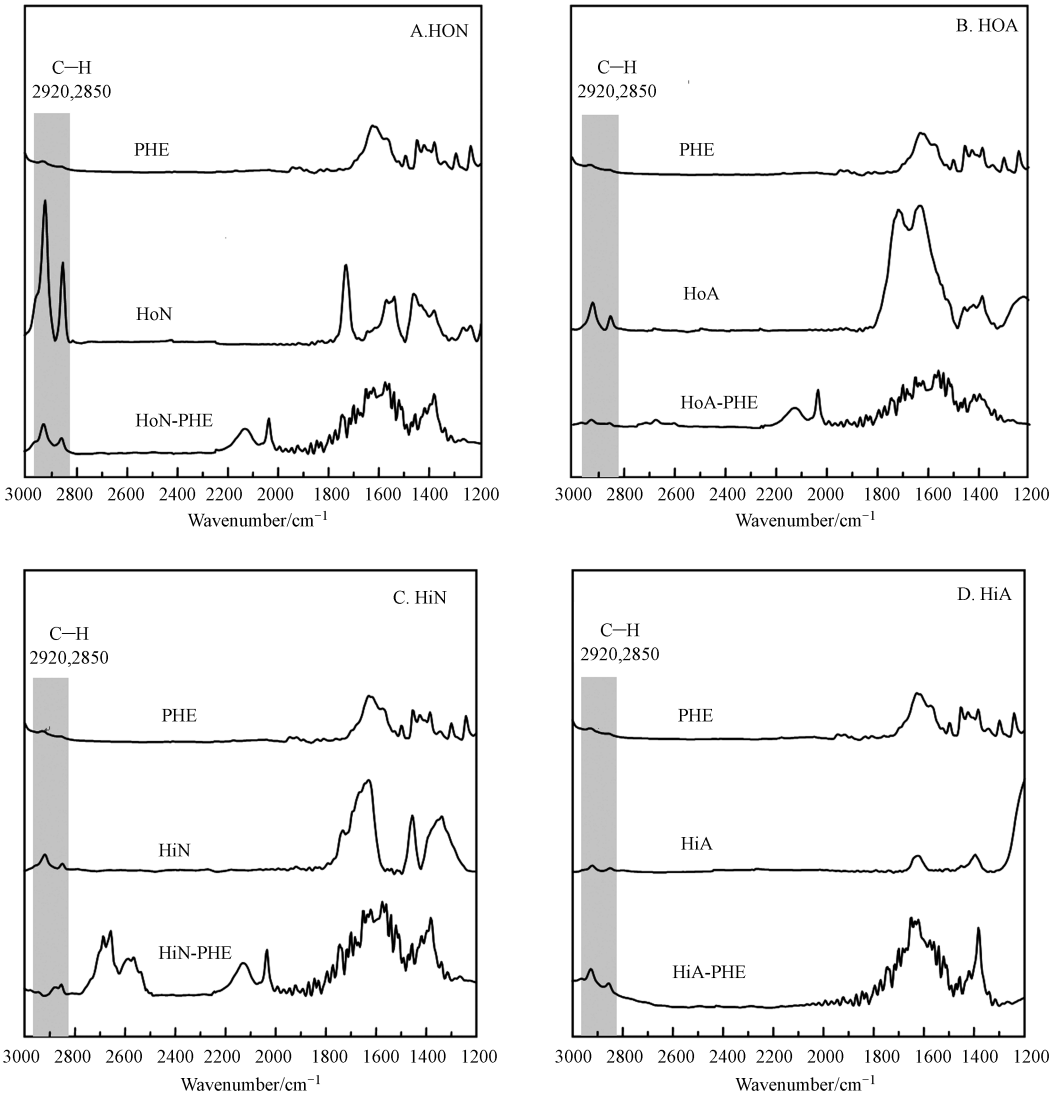


图 3 胡敏酸组分与 PHE 结合前后的傅里叶变换红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of the initial and bound humic acid fractions with PHE

3 结论 (Conclusion)

HA 组分的极性和脂肪族含量对 PHE 在 HA 上的吸附有重要影响和贡献,很大程度上影响了 HA 组分对 PHE 的结合亲和力,疏水性 HA 组分 HoN 和 HoA 对 PHE 的结合贡献高于 HiN 和 HiA 两种亲水性组分,其中 HiA 对 PHE 在 HA 上的吸附贡献最少,HoN 与 PHE 之间有最高的吸附系数,HoN 对 PHE 在环境中的迁移转化和环境风险具有重要影响.通过对结合前后不同有机质的 FTIR 光谱图的对比分析,进一步证明 PHE 与 HA 中的脂肪族相互作用显著,HA 中脂肪族是与 PHE 发生吸附作用的主要组分.

参考文献 (References)

[1] KNAPP C W, DOLFING J, EHLERT P A, et al. Evidence of increasing antibiotic resistance gene abundances in archived soils since 1940 [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 44(2) : 580-587.

[2] ZHANG D, PAN B, ZHANG H, et al. Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(10) : 3806-3811.

[3] LUO Y, XU L, RYSZ M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe

- River Basin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(5): 1827-1833.
- [4] XIAO D, PAN B, WU M, et al. Sorption comparison between phenanthrene and its degradation intermediates, 9, 10-phenanthrenequinone and 9-phenanthrol in soils/sediments[J]. Chemosphere, 2012, 86(2): 183-189.
- [5] DJOMO J, DAUTA A, FERRIER V, et al. Toxic effects of some major polyaromatic hydrocarbons found in crude oil and aquatic sediments on *Scenedesmus subspicatus*[J]. Water Research, 2004, 38(7): 1817-1821.
- [6] HARITASH A, KAUSHIK C. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1): 1-15.
- [7] LEENHEER J A, CROUÉ J P. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(1): 18-26.
- [8] GAUTHIER T D, SHANE E C, Guerin W F, et al. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials[J]. Environmental Science & Technology, 1986, 20(11): 1162-1166.
- [9] 王立英, 吴丰昌, 张润宇. 应用 XAD 系列树脂分离和富集天然水体中溶解有机质的研究进展[J]. 地球与环境, 2006, 34(1): 90-96.
- WANG L Y, WU F C, ZHANG R Y. Research progress of using XAD series resin to separation and enrichment dissolved organic matter in natural waters[J]. Earth and Environment, 2006, 34(1): 90-96(in Chinese).
- [10] ABDULLA H A, SLEIGHTER R L, Hatcher P G. Two dimensional correlation analysis of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra of dissolved organic matter: A new graphical analysis of trends[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(8): 3895-3902.
- [11] CARON G, SUFFET I, BELTON T. Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds [J]. Chemosphere, 1985, 14(8): 993-1000.
- [12] 尉小旋, 陈景文, 王如冰, 等. 氧氟沙星和诺氟沙星的水环境光化学转化: pH 值及溶解性物质的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 448-454.
- WEI X X, CHEN J W, WANG R W, et al. Aquatic photochemical transformation of ofloxacin and norfloxacin: Effects of pH and water constituents[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3): 448-454(in Chinese).
- [13] 韩兰芳, 孙可, 康明洁, et al. 有机质官能团及微孔特性对疏水性有机污染物吸附的影响机制[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1811-1820.
- HANG L F, SUN K, KANG M J, et al. Influence of functional groups and pore characteristics of organic matter on the sorption of hydrophobic organic pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(11): 1811-1820.
- [14] WANG L, LIANG N, LI H, et al. Quantifying the dynamic fluorescence quenching of phenanthrene and ofloxacin by dissolved humic acids [J]. Environmental Pollution, 2015, 196: 379-385.
- [15] 李宁, 乔显亮, 刘远, et al. 羟基自由基对不同来源溶解性有机质(DOM)的氧化能力[J]. 环境化学, 2015, 34(7): 1246-1251.
- LI N, QIAO X L, LIU Y, et al. Oxidization of dissolved organic matters from different sources by hydroxyl radical [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(7): 1246-1251(in Chinese).
- [16] POLUBESOVA T, MICHAL SHERMANNAKACHE A, CHEFETZ B. Binding of pyrene to hydrophobic fractions of dissolved organic matter: Effect of polyvalent metal complexation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(15): 5389-5394.
- [17] WEN B, ZHANG J J, ZHANG S Z, et al. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(9): 3165-3171.
- [18] MAOZ A, CHEFETZ B. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: Role of structural fractions[J]. Water Research, 2010, 44(3): 981-989.
- [19] KANG S, XING B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(1): 134-140.
- [20] LEENHEER J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. Environmental Science & Technology, 1981, 15(5): 578-587.
- [21] PAN B, QIU M, WU M, et al. The opposite impacts of Cu and Mg cations on dissolved organic matter-ofloxacin interaction [J]. Environmental Pollution, 2012, 161: 76-82.
- [22] CARTER C W, SUFFET I H. Binding of DDT to dissolved humic materials[J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(11): 735-740.
- [23] AIKEN G R, MCKNIGHT D M, WERSHAW R L, et al. Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation and characterization[M]. John Wiley & Sons, 1985.
- [24] THURMAN E M. Organic geochemistry of natural waters[M]. Boston, Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1985: 497.
- [25] XING B, MCGILL W B, DUDAS M J. Cross-correlation of polarity curves to predict partition coefficients of nonionic organic contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(11): 1929-1933.
- [26] ZHANG H, QU J, LIU H, et al. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2): 1433-1438.
- [27] PAN B, XING B, LIU W, et al. Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of

- humins[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1): 24-33.
- [28] WEBER JR W J, MCGINLEY P M, KATZ L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(10): 1955-1962.
- [29] SALLOUM M J, CHEFETZ B, HATCHER P G. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9): 1953-1958.
- [30] JU D A, YOUNG T M. The influence of natural organic matter rigidity on the sorption, desorption, and competitive displacement rates of 1,2-dichlorobenzene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(20): 7956-7963.
- [31] WEBER W J, HUANG W, YU H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments; 2. Effects of soil organic matter heterogeneity[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 31(1-2): 149-165.
- [32] XING B, PIGNATELLO J J. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 1996, 10(15): 1282-1288.
- [33] XING B S, PIGNATELLO J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 792-799.
- [34] CHEFETZ B, XING B. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 1680-1688.
- [35] CHEN Z, MCGILL W, DUDAS M, et al. α -Naphthol sorption as regulated by structure and composition of organic substances in soils and sediments[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1996, 76(4): 513-522.
- [36] SCHLAUTMAN M A, MORGAN J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(5): 961-969.
- [37] LAOR Y, FARMER W J, AOCHI Y, et al. Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid[J]. *Water Research*, 1998, 32(6): 1923-1931.
- [38] RUTHERFORD D W, CHIOU C T, KILE D E. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(2): 336-340.
- [39] CHEN Z, XING B, MCGILL W. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28(5): 1422-1428.
- [40] MOTT H V. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: Evaluation of the database of K_{doc} values[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(4): 577-593.
- [41] XING B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111(2): 303-309.
- [42] MAO J D, HUNDAL L S, THOMPSON M L, et al. Correlation of poly(methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(5): 929-936.
- [43] HU W G, MAO J D, XING B S, et al. Poly(methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(3): 530-534.
- [44] SIMPSON M J, CHEFETZ B, HATCHER P G. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(5): 1750-1758.