

李涛,吴平霄,陈秋强. 2010. 蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附[J]. 环境科学学报,30(2):383-389

Li T, Wu P X, Chen Q Q. 2010. Sorption of phenanthrene on a montmorillonite /DOM (dissolved organic matter) complex [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(2) : 383 - 389

蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附

李涛, 吴平霄*, 陈秋强

华南理工大学环境科学与工程学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006

收稿日期: 2009-04-19 修回日期: 2009-07-23 录用日期: 2009-11-04

摘要:以垃圾渗滤液为水溶性有机质(DOM)提取原料,通过与吸附载体蒙脱石的有机-无机复合制得蒙脱石/DOM 复合体,研究其对菲的吸附作用以及温度、pH 值、固液比等不同因素对吸附过程的影响.结果表明,相比蒙脱石原土,蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附能力得到显著提高;随着温度升高吸附量呈下降趋势;介质 pH 值对吸附影响不大;随着固液比的增大,平均吸附量逐渐减小,吸附率逐渐增大.动力学研究表明,菲在蒙脱石/DOM 复合体上的吸附等温线与 Henry 线性方程和 Freundlich 经验方程的线性拟合较好.另外,对菲在蒙脱石/DOM 复合体上的解吸实验表明,菲在蒙脱石/DOM 复合体上的吸附有较好的稳定性.

关键词: 吸附;水溶性有机物;蒙脱石;复合体;菲

文章编号: 0253-2468(2010)02-383-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Sorption of phenanthrene on a montmorillonite /DOM (dissolved organic matter) complex

LI Tao, WU Pingxiao*, CHEN Qiuqiang

College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006

Received 19 April 2009; received in revised form 23 July 2009; accepted 4 November 2009

Abstract: An organic-mineral complex of montmorillonite and dissolved organic matter (DOM) was synthesized using trash infiltration fluid as the raw material to extract DOM. The sorption behavior of phenanthrene on the montmorillonite/DOM complex was investigated by varying parameters including temperature, pH, and solid-liquid ratio. The results indicated that the sorption capacity of the montmorillonite/DOM complex for phenanthrene increased dramatically compared with that of pristine montmorillonite; the sorption quantity decreased with increasing temperature, but was barely influenced by pH; the equilibrium sorption capacities decreased, while the sorption efficiencies increased with increasing solid/liquid ratio. In addition, the kinetic data of phenanthrene sorption by the montmorillonite/DOM complex were fit well by the Henry equation and the Freundlich equation. Moreover, desorption experiments of phenanthrene on the montmorillonite/ DOM complex demonstrated that phenanthrene has good sorption stability on the complex.

Keywords: sorption; DOM; montmorillonite; complex; phenanthrene

1 引言 (Introduction)

水溶性有机质 (Dissolved Organic Matter, DOM) 普遍存在于水体环境和陆地生态系统中,是一种天然的络合剂和吸附载体,对环境中污染物的迁移、转化和最终归宿有较大影响.作为环境中的天然配

位体,DOM 与土壤和地表水体中微量无机和有机污染物的迁移活性密切相关,由此成为当前环境科学、环境地球化学和土壤科学等学科领域的研究热点之一(许中坚等,2003),许多学者也对 DOM 的组成(张甲坤等,2001;Kim *et al.*,2003)、结构(代静玉等,2004;周江敏等,2003;Stedman *et al.*,2003)、环

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 40973075, 40573064);教育部新世纪优秀人才支持计划 (No. NCET-06-0747);广东省科技计划项目 (No. 2006B36601004, 2008B030302036);广东省自然科学基金项目 (No. 06025666)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40973075, 40573064), the New Century Excellent Talents in University of China (No. NCET-06-0747), the Science and Technology Plan of Guangdong Province (No. 2006B36601004, 2008B030302036) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 06025666)

作者简介: 李涛(1983—),男,E-mail: litao1205@yahoo.com.cn; * 通讯作者(责任作者),E-mail: pppxwu@scut.edu.cn

Biography: LI Tao(1983—), male, E-mail: litao1205@yahoo.com.cn; * **Corresponding author**, E-mail: pppxwu@scut.edu.cn

境行为以及 DOM 单独对污染物的环境行为影响 (Weng *et al.*, 2002; 李廷强等, 2004; 郭朝晖等, 2003) 进行了研究.

粘土矿物广泛存在于各种土壤和水体沉积物中, 特殊的晶体结构赋予粘土矿物特殊的性质, 特别是具有 2:1 型层状结构的蒙皂石族矿物, 具有纳-微米级的粒径、巨大的比表面积和特殊的纳米层间域, 因而具有良好的吸附性能和负载性能 (吴平霄, 2004). 研究表明, DOM 能通过离子交换与表面配位模式、疏水性作用与分配模式、氢键作用与阳离子键桥作用等方式与粘土矿物形成有机-无机复合物 (Greenland, 1971), 而这种复合物又能作为一种新的吸附载体影响环境中的污染物 (Arias *et al.*, 2002; 谢晓梅等, 2003).

多环芳烃 (PAHs) 作为环境中广泛存在的一类疏水性有机污染物, 因被证实具有“致癌、致畸、致突变”效应而被列为环境监测中的优先污染物 (梁重山等, 2004). 这类疏水性有机物与 DOM 之间因疏水作用和分配作用而具有强烈的结合作用也已经被许多研究所报道 (McCarthy *et al.*, 1989; Chiou *et al.*, 1989; Karickhoff, 1984). 本文选择多环芳烃的代表化合物菲作为研究对象, 以垃圾渗滤液为 DOM 的提取来源, 研究蒙脱石/DOM 有机-无机复合物对菲的吸附解吸行为, 探讨多环芳烃与粘土矿物/DOM 复合物微界面反应的影响因素和吸附机理, 以期合理开发我国丰富的粘土矿物资源、研制新型高效的环境材料提供科学依据, 同时对垃圾填埋场衬垫层处理工程领域的应用也具有重要的理论意义与潜在的应用价值.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

菲为色谱级试剂 (购自美国 Aldrich 化学公司), 纯度 > 98%, 相对分子量为 178.23, 25℃ 纯水中溶解度为 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验用甲醇为色谱纯, 其它试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水.

实验所用的蒙脱石样品取自广东南海膨润土. 经粉晶 X 射线衍射半定量分析, 该蒙脱石主要成份中 SiO_2 为 65.56%, Al_2O_3 为 17.97%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为 3.65. 其阳离子交换容量为 $78.3 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 土, 初始层间距 d_{001} 为 1.56 nm, 为钙基蒙脱石.

DOM 来源于某垃圾填埋场垃圾渗滤液. 将采集

的垃圾渗滤液以转速 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心后, 上清液经抽滤过 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径滤膜, 滤液中有有机物即为水溶性有机质 (DOM) (付美云等, 2006), 在 4℃ 下保存于冰箱中备用, 其 DOM 浓度采用 TOC 仪测定.

2.2 蒙脱石/DOM 复合体的制备

准确称取 1.0000g 蒙脱石样品于 200mL 烧杯中, 缓缓加入 100 mL 经稀释的 DOM 溶液, 配制成固液比为 1:100 的悬浮液进行反应, 用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 或 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液调节体系的 pH 值至所需范围, 在 $(35 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下以 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 15 h, 静置 30 min 后离心 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 去除上清液之后用去离子水洗涤 3 次, 经 45℃ 烘干, 研磨并过 200 目筛, 得到蒙脱石/DOM 复合物, 放入干燥器内干燥备用.

对蒙脱石/DOM 复合物和蒙脱石原土进行电镜扫描 (S-3200N 型, 日本日立) 和傅里叶红外光谱 (Vector 33 型, 德国 Bruker 公司) 测试表征.

2.3 吸附实验方法

准确称取一定量的菲, 溶于甲醇 (HPLC 级) 中配制成 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准储备液. 背景溶液: $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 保持溶液中一定的离子强度, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 抑制微生物对菲的降解, $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 调节溶液 pH 值. 于背景溶液中按比例加入菲的甲醇储备液配成一系列 $50 \sim 1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同质量浓度的菲溶液, 其中控制甲醇体积不超过总体积的 2%, 以防止共溶质作用 (Nkedi-Kizza *et al.*, 1985).

吸附实验采用批量振荡吸附平衡法, 准确称取一定量的蒙脱石/DOM 复合物于 50 mL 碘量瓶中, 分别加入不同浓度的菲溶液, 加盖密封后置于 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的旋转振荡器上振荡至达到平衡时间后取下, 立即用吸管取约 3 mL 混合液于玻璃离心管, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心 10 min, 取 1.5 mL 上清液于色谱瓶中, 用 HPLC 测定菲的浓度.

2.4 分析方法和质量保证

菲的测定采用高效液相色谱仪 (日立 L-2000 型), Luna 5u C_{18} 反相色谱柱分离, L-2420 型的紫外检测器测定上清液菲的浓度, 利用菲标准溶液做外标定量, 流动相为甲醇: 水为 90:10, 流动相流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 $20 \mu\text{L}$, 检测波长为 245 nm, 温度恒定在 30℃. 固相上菲的吸附量和吸附率通过吸附平衡前后溶液中溶质的变化计算所得:

$$Q_e = V_0(C_0 - C_e)/1000W_s \quad (1)$$

$$Y = 100 (C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

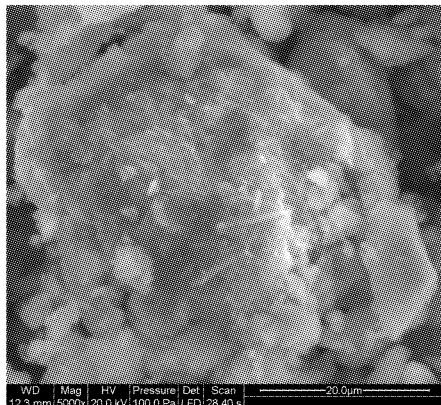
式中, Q_e 为达到吸附平衡时固相上菲的吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); Y 为达到吸附平衡时对菲的吸附率; C_e 为达到吸附平衡时液相中菲的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); C_0 为溶液的初始浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); V_0 为加入菲溶液的体积 (mL); W_s 为投加吸附剂的量 (g).

吸附和解吸实验均在密封避光条件下进行, 通过预实验, 菲的挥发和光解可以忽略不计. 每次实验所配菲溶液均做空白测定. 所有吸附实验均做空白和平行.

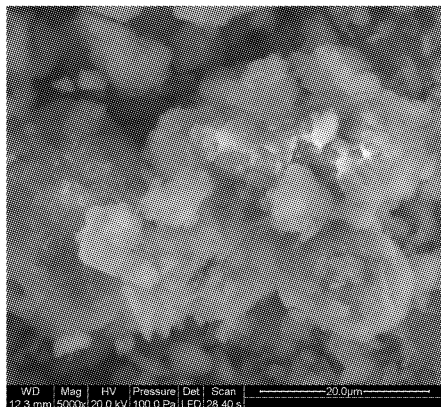
3 结果 (Results)

3.1 扫描电镜与红外光谱分析

对蒙脱石原土和所制备复合体的扫描电镜结果如图 1 所示, 可以发现, 蒙脱石原土的表面比较光滑, 结构相对致密; 蒙脱石/DOM 复合体表面则比较粗糙, 结构比较疏松, 存在很多微小孔隙, 具有较大的比表面积, 这为复合体吸附水体中污染物提供



(a) 蒙脱石原土



(b) 蒙脱石/DOM 复合体

图 1 蒙脱石原土及蒙脱石/DOM 复合体 SEM 图(放大 5000 倍)

Fig. 1 SEM micrographs of the samples ($\times 5000$)

了有利的通道和空隙, 有利于吸附的进行.

蒙脱石原土和蒙脱石/DOM 复合体的红外光谱分析如图 2 所示, 结果表明, 蒙脱石与 DOM 复合后, 水分子的羟基伸缩振动的基频峰由 3427 cm^{-1} 向高频漂移到 3441 cm^{-1} , 且吸收峰明显减弱, 说明蒙脱石和 DOM 发生了化合键合, 而非简单的机械混合; 1643 cm^{-1} 附近的羟基弯曲振动吸收峰有明显的减弱, 而且峰宽变窄, 这表明层间水含量减小, 经过复合后, 蒙脱石表面由亲水性变成疏水性, 这是由于蒙脱石的羟基和 DOM 中的羟基产生了缔合. 另外, 蒙脱石/DOM 复合体中还在 1402 cm^{-1} 处出现一个吸收较强 C—H 振动的特征吸收, 说明复合体中可能增加了脂肪族化合物.

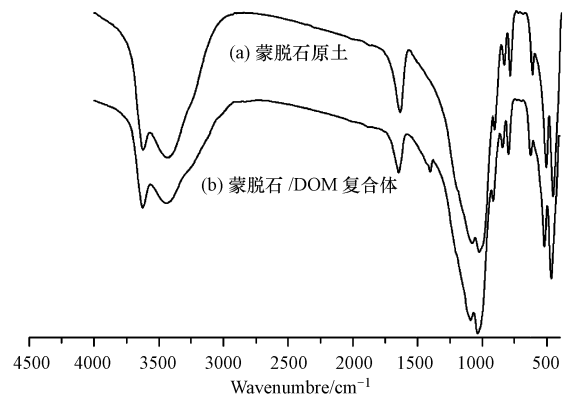


图 2 蒙脱石原土及蒙脱石/DOM 复合体红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of montmorillonite and montmorillonite/DOM complex

3.2 吸附实验

3.2.1 菲的吸附动力学特征 图 3 是蒙脱石/DOM 复合体及蒙脱石原土在 25°C , $\text{pH} = 7$ 的条件下对菲的吸附量随时间的变化曲线图. 结果表明, 开始阶段吸附速率很快, 在 5 min 时吸附量即达到很高值, 复合体对菲的吸附量为 $41.94\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 蒙

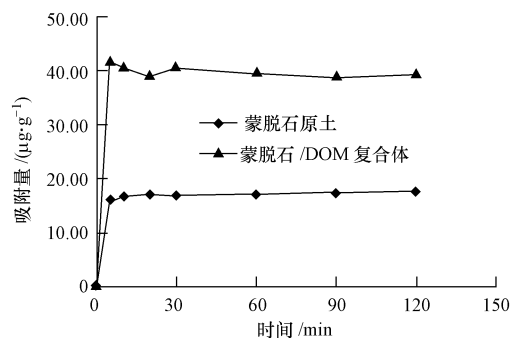


图 3 菲吸附随时间的动态变化

Fig. 3 Adsorption of phenanthrene vs. reaction time

脱石原土为 $16.11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 在随后的 30 min 内, 复合体对菲的吸附量则明显出现一个升降的波动, 而蒙脱石原土对菲的吸附量相对较稳定, 很快达到吸附平衡. 这主要可能是由于复合体中 DOM 有少部分溶出对菲的增溶作用 (Cox *et al.*, 2000), 使与复合体颗粒松散结合的非分子通过与 DOM 疏水区域相结合而迅速解吸, 导致在最初的 20 min 内非的解吸量大于吸附量, 从而使复合体对菲的吸附量减少, 而后由于在固液混匀过程中复合体内部颗粒逐

渐暴露, 致使游离于水相中的 DOM 和非分子均有机会吸附于新增的固相表面位点 (许明珠等, 2008), 吸附量又随之增加. 随着浓度梯度的减小, 吸附释放过程趋于平稳, 在 60 min 时基本稳定, 达到吸附平衡. 为了保证实验数据的可信度, 吸附实验确定 120 min 为吸附平衡时间.

3.2.2 pH 值对菲吸附的影响 在 25°C 条件下, 分别考察 pH 在 3、7、11 时蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附量随时间的变化, 结果如表 1 所示.

表 1 pH 值对菲吸附的影响

Table 1 Effect of initial solution pH on sorption of phenanthrene over the montmorillonite/DOM complex

t/min	pH = 3		pH = 7		pH = 11	
	$Q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	Y	$Q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	Y	$Q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	Y
5	36.36	86.65%	35.54	86.46%	36.08	88.49%
10	36.60	87.23%	36.04	87.68%	36.08	88.48%
20	36.08	85.98%	35.98	87.53%	35.99	88.27%
30	36.50	86.98%	36.87	89.68%	35.95	88.17%
60	36.50	86.99%	35.75	86.97%	35.74	87.67%
90	36.55	97.10%	35.28	85.83%	35.35	86.69%
120	36.94	86.98%	35.57	86.53%	35.24	86.43%

由表 1 可以看出, 不同 pH 值时蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附量变化并不明显 (pH = 3 时吸附量略高是由于配制菲溶液初始浓度略高造成的), 吸附率都在 85% 以上. 辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 是影响有机物吸附性能的重要因素. 菲为疏水性有机物, $\log K_{ow} = 4.57$ (Maagd *et al.*, 1998), 溶解度为 $1.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与水分子的作用极小, 因此, 溶液 pH 值变化对菲的吸附影响不大.

3.2.3 固液比对菲吸附的影响 分别称取一系列 0.1 ~ 1.0 g 蒙脱石/DOM 复合体, 在 25°C , pH = 7 的条件下考察蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附量随时间的变化, 结果如图 4 所示.

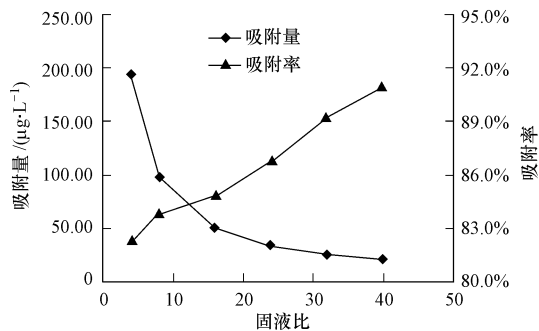


图 4 固液比对菲吸附的影响

Fig. 4 Effect of solid-liquid ratio on sorption of phenanthrene over the montmorillonite/DOM complex

结果表明, 当菲的初始浓度一定时, 随着反应体系固液比的增大, 蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附率是相应增加的, 从 82.29% 升至 90.94%, 但平均吸附量是逐渐减少的, 从 $193.35 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降到 $21.37 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 这主要是由于随着吸附剂的增多, 单位吸附剂分配吸附到的吸附质是逐渐减少的. 考虑到吸附反应的固液比和吸附率, 并能保证吸附率在 85% 以上, 因此实验确定取固液比为 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2.4 温度对菲吸附的影响 在 pH = 7 的条件下, 分别考察 25°C 、 35°C 、 45°C 3 个温度条件下蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附量随时间的变化, 结果如图 5 所示.

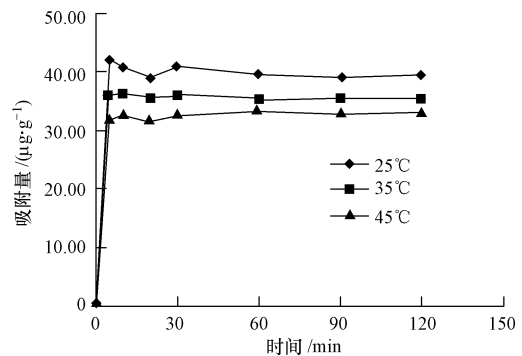


图 5 温度对菲吸附的影响

Fig. 5 Effect of temperature on sorption of phenanthrene over the montmorillonite/DOM complex

结果表明,随着温度的升高,蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附量呈递减趋势,当温度从 25℃ 上升到 45℃ 时,平衡吸附量从 39.48 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降到 33.02 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 这表明,蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附是一个放热过程,温度低对吸附有利.

3.2.5 吸附等温线和吸附机理 配制一系列浓度 50 ~ 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的非溶液,在 25℃, pH = 7 的条件下,吸附平衡 120 min 后得到菲的平衡浓度与在蒙脱石/DOM 复合体上的吸附量的关系图,如图 6 所示.

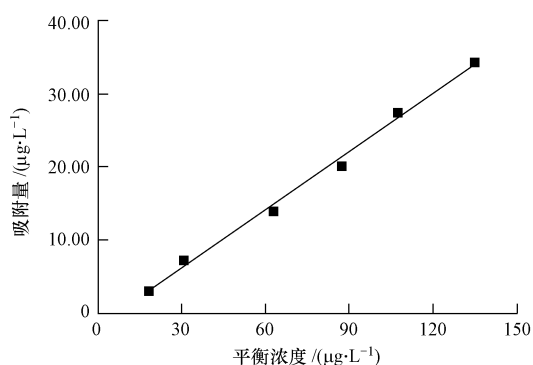


图 6 蒙脱石/DOM 复合体对菲的等温吸附曲线

Fig. 6 Phenanthrene sorption isotherm by the montmorillonite/DOM complex

采用描述有机物吸附常用的方程 Langmuir 吸附等温方程、Freundlich 经验方程和 Henry 线性方程对以上实验数据进行拟合分析.

Langmuir 方程的线性形式为:

$$1/q_e = 1/q^0 + 1/(q^0 b C_e) \quad (3)$$

Freundlich 方程的线性形式为:

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f \quad (4)$$

Henry 线性方程:

$$K_d = q_e/C_e \quad (5)$$

式中, q_e 为平衡时吸附剂对有机物的吸附量; C_e 为吸附平衡浓度; q^0 、 b 为 Langmuir 常数, 其中 q^0 指单分子层饱和吸附量; K_f 、 n 为 Freundlich 常数; K_d 为菲的分配系数. 拟合结果见表 2.

表 2 菲的 3 种吸附等温方程

Table 2 Three adsorption equations for phenanthrene sorption

Langmuir 方程		Freundlich 方程			Henry 线性方程		
q^0	b	R^2	K_f	n	R^2	K_d	R^2
-50	0.0035	0.977	0.1258	1.145	0.992	0.264	0.994

通过以上 3 种等温方程对吸附等温线的拟合结果发现,采用 Langmuir 吸附等温方程拟合时, q^0

值为负值,这显然与 q^0 的物理意义不相符,这种情况与陈华林(2003)等研究西湖底泥对菲的吸附的现象有相似之处,可能由于吸附机制与 Langmuir 模型的假设不同所致,因此, Langmuir 吸附等温方程不适合描述本实验中菲在蒙脱石/DOM 复合体上的吸附行为;而 Henry 线性方程和 Freundlich 经验方程均能较好地拟合菲的吸附等温线,两者的可决系数 R^2 分别为 0.992 和 0.994,而且在 Freundlich 经验方程中反映土壤对菲吸附的非线性程度的参数 n 为 1.145,比较接近于 1,因此两种吸附模型都表现出较强的线性关系,说明本实验中蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附是遵循吸附分配理论的(朱利中等,1997).

有机质对有机污染物在有机-无机矿物体系中的吸附分配起决定性作用,疏水性有机物的吸附主要取决于吸附剂的有机质含量(吴宏海等,2007),高彦征等(2006)研究发现,当土壤有机碳含量 $f_{oc} > 0.1\%$ 时,多环芳烃在土壤上的吸附过程中分配作用为主要作用,吸附分配系数与土壤有机碳含量是正相关的.在实验研究的蒙脱石/DOM 复合体中,有机碳含量大约在 0.6% 左右,这说明在低浓度范围(50 ~ 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 内,疏水分配作用是蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附的主要吸附方式,而非简单的分子间作用力吸附.

3.3 解吸实验

吸附实验达平衡后,立即进行解吸实验,用吸管尽可能多的吸出碘量瓶中的上清液,再加入背景溶液,封口后放入恒温振荡器中振荡,实验条件与吸附实验相同.解吸实验结束后,经离心分离后,取上清液样用 HPLC 测定菲的浓度.实验结果如图 7 所示.

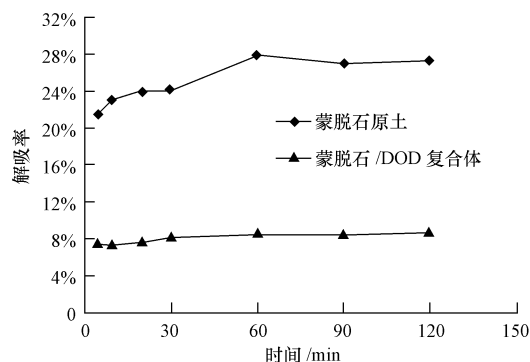


图 7 菲的解吸随时间的动态变化

Fig. 7 Desorption of phenanthrene vs. reaction time

结果表明,菲在蒙脱石/DOM 复合体上的解吸率在 8% 左右,且很快达到解吸平衡,波动较小,这可能是吸附在复合体表面的非解吸的结果;而在蒙脱石原土上的解吸达到平衡则较慢,在 120 min 基本达到平衡,解吸率在 26% 左右,远高于在蒙脱石/DOM 复合体上的解吸率.这说明菲在蒙脱石颗粒表面的吸附属于简单的物理吸附,比较容易脱附,而与蒙脱石/DOM 复合体中的 DOM 疏水组分结合的非则较难解吸,比较稳定.

4 结论 (Conclusions)

1) 蒙脱石原土经过与水溶性有机质 (DOM) 复合后所得蒙脱石/DOM 复合体可以显著提高对疏水性化合物菲的吸附容量和吸附稳定性.

2) 蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附属于放热反应,低温有利于吸附;随着反应体系固液比的增大,平均吸附量逐渐减小,吸附率逐渐增大;蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附受 pH 变化的影响很小.

3) 蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附满足 Henry 线性方程和 Freundlich 经验方程,表明该吸附行为主要是疏水分配作用的结果.

责任作者简介:吴平霄(1969—),男,教授,博士生导师,主要从事天然矿物材料对污染环境的修复和有机污染物、重金属离子在土壤、沉积物/水界面的环境化学行为和迁移转化规律等研究,近年来主持完成多项国家自然科学基金及广东省自然科学基金,2006 年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”,2008 年第 12 届“侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖”获得者,在国内外刊物上发表论文 40 余篇,申请国家发明专利 2 项,出版学术专著 1 部.

参考文献 (References):

- Arias M, Barral M T, Mejuto. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids [J]. *Chemosphere*, 48: 1081—1088
- 陈华林, 陈英旭, 沈梦蔚. 2003. 西湖底泥对多环芳烃(菲)的吸附性能[J]. *农业环境科学学报*, 22 (5): 585—589
- Chen H L, Chen Y X, Shen M W. 2003. Sorption properties of PAHs (Phenanthrene) on sediment in West Lake [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 22 (5): 585—589 (in Chinese)
- Chiu C T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter [A] // Sawhney B L, Brown K. eds. *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils* [C]. Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America. 1—29
- Cox L, Celis R, Hermosin M C, *et al.* 2000. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 34: 4600—4605
- 代静玉, 秦淑平, 周江敏. 2004. 土壤中溶解性有机质分组组分结构特征研究[J]. *土壤学报*, 41 (5): 722—727
- Dai J Y, Qin S P, Zhou J M. 2004. Structural characteristics of dissolved organic matter fractions extracted from soils different in land use [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 41 (5): 722—727 (in Chinese)
- 付美云, 周立祥. 2006. 垃圾渗滤液水溶性有机物在土壤中的吸附行为[J]. *农业环境科学学报*, 25 (4): 964—968
- Fu M Y, Zhou L X. 2006. Sorption behavior in soils of dissolved organic matter with landfill-leachate [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 25 (4): 964—968 (in Chinese)
- 高彦征, 熊巍, 凌婉婷, 等. 2006. 重金属污染的长春水田黑土对菲的吸附作用[J]. *中国环境科学*, 26 (2): 161—165
- Gao Y Z, Xiong W, Ling W T, *et al.* 2006. The sorption of phenanthrene by heavy metal-contaminated Changchun water field black soils [J]. *China Environmental Science*, 26 (2): 161—165 (in Chinese)
- Greenland D J. 1971. Interactions between humic and fulvic acids and clays [J]. *Soil Sci*, 11 (1): 34—41
- 郭朝晖, 黄昌勇, 廖柏寒. 2003. 模拟酸雨对红壤中铝和水溶性有机质溶出及重金属活动性的影响[J]. *土壤学报*, 40 (3): 380—385
- Guo Z H, Huang C Y, Liao B H. 2003. Effect of simulated acid rain on release of aluminum and dissolved organic matter (DOM) and mobility of heavy metals in contaminated red soils [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 40 (3): 380—385 (in Chinese)
- Karickhoff S W. 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems [J]. *Hydraulic Eng*, 110: 707—713
- Kim Y J, Osako M. 2003. Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil [J]. *Chemosphere*, 51 (5): 387—395
- 李廷强, 杨肖娥. 2004. 土壤中水溶性有机质及其对重金属化学与生物行为的影响[J]. *应用生态学报*, 15 (6): 1083—1087
- Li T Q, Yang X E. 2004. Soil dissolved organic matter and its effect on chemical and biological behaviors of soil heavy metals [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 15 (6): 1083—1087 (in Chinese)
- 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 2004. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究[J]. *土壤学报*, 41 (3): 329—335
- Liang C S, Dang Z, Liu C Q, *et al.* 2004. Studies on sorption-desorption equilibrium and hysteresis of phenanthrene by soil and sediment [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 41 (3): 329—335 (in Chinese)
- Maagd P G, Hulscher D T, Heuvel H V. 1998. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubility, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17 (2): 251—257
- McCarthy J F, Roberson L E, Burros L W. 1989. Associations of benzoic preeen with dissolved organic matter: Prediction of dome from structural and chemical properties of the organic mater [J]. *Chemosphere*, 19: 1911—1920
- Nkedi-Kizza P, Rao P S C, Hornsby A G. 1985. Influence of organic co solvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils [J].

- Environ Sci Technol, 19: 975—979
- Stedmon C A, Markager S, Bro R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry Volume*, 82 (3-4): 239—254
- Weng L P, Ellen P M J F, Jeroen F, *et al.* 2002. Transport of humic and fulvic acids in relation to metal mobility in a copper-contaminated acid sandy soil [J]. *Environ Sci Technol*, 36 (8): 1699—1704
- 吴宏海, 卢燕莉, 杜娟, 等. 2007. 红壤中矿物表面对腐殖质吸附苯的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 26 (6): 539—543
- Wu H H, Lu Y L, Du J, *et al.* 2007. The effects of mineral surfaces in red soils upon the sorption of naphthalene by humics [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26 (6): 539—543 (in Chinese)
- 吴平霄. 2004. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社. 17—21
- Wu P X. 2004. *Clay Mineral Materials and Environmental Remediation* [M]. Beijing: Chemical Industry Press. 17—21 (in Chinese)
- 谢晓梅, 翁棣. 2003. 有机酸对镉在土壤矿物上吸附特征的影响[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 29 (2): 210—214
- Xie X M, Wong D. 2003. Effects of organic acids on adsorption characteristics of Cadmium on soil minerals [J]. *Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.)*, 29 (2): 210—214 (in Chinese)
- 许明珠, 刘文新, 邢宝山, 等. 2008. 水-土体系中溶解有机质对菲解吸动力学的影响[J]. *环境科学学报*, 28 (5): 976—981
- Xu M Z, Liu W X, Xing B S, *et al.* 2008. Influence of dissolved organic matter on the desorption kinetics of phenanthrene in a soil-water system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28 (5): 976—981 (in Chinese)
- 许中坚, 刘广深, 刘维屏. 2003. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为[J]. *环境化学*, 22 (5): 427—433
- Xu Z J, Liu G S, Liu W P, *et al.* 2003. Environmental characteristic and behavior of dissolved organic matter in soils [J]. *Environmental Chemistry*, 22 (5): 427—433 (in Chinese)
- 张甲坤, 陶澍, 曹军. 2001. 中国东部土壤水溶性有机物荧光特征及地域分异[J]. *地理学报*, 56 (4): 409—416
- Zhang J K, Tao S, Cao J. 2001. Spatial Variation of Fluorescence Excitation of Water Soluble Organic Matter in Eastern China [J]. *Acta Geographica Sinica*, 56 (4): 409—416 (in Chinese)
- 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 2003. 土壤中水溶性有机质的结构特征及环境意义[J]. *农业环境科学学报*, 22 (6): 731—735
- Zhou J M, Dai J Y, Pan G X. 2003. Characterization of dissolved organic matters in soil and its significance for environment [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 22 (6): 731—735 (in Chinese)
- 朱利中, 李益民, 陈曙光. 1997. CTMAB-膨润土吸附水中有机物的性能及应用[J]. *环境化学*, 16 (3): 233—237
- Zhu L Z, Li Y M, Chen S G. 1997. The properties for CTMAB-Bentonite to adsorb some organic compounds and application in wastewater treatment [J]. *Environmental Chemistry*, 16 (3): 233—237 (in Chinese)