

DOM 不同分子质量组分对石英砂吸附卡马西平的影响研究

梁 雨, 何江涛, 张 思, 劳天颖

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 为探究溶解性有机质(DOM)不同相对分子质量组分对药物和个人护理品(PPCPs)类污染物吸附过程的影响,以卡马西平(CBZ)为目标污染物,以石英砂代表无机矿物,用商用腐殖酸(HA)制备 DOM 并进行超滤分级,然后开展吸附实验,并采用荧光光谱和红外光谱表征等手段,研究了 DOM 不同分子质量组分对石英砂吸附 CBZ 的影响及机制。结果表明,以 3 000 和 10 000 的超滤膜进行分级后的不同相对分子质量 HA 结构有明显差别,大分子质量 HA 中苯环等疏水性结构以及羟基的含量较多,芳香构造化程度高,多为分子量较高、稳定性较好的疏水性有机物,但中、小分子质量 HA 结构差异不大,含有更多羰基、羧基等含氧官能团,主要是一些分子质量较小的亲水物质;DOM 不同分子质量组分对 CBZ 在石英砂上的吸附有明显影响,其中大分子质量组分促进吸附,而中、小分子质量组分抑制吸附,原因在于大分子质量组分可疏水结合于矿物表面,增加介质表面的活性吸附位点,同时其芳香性或脂肪性结构可与 CBZ 的疏水基团发生疏水作用共吸附或累积吸附于介质表面,从而促进 CBZ 的吸附;而中、小分子质量 DOM 的极性官能团可与 CBZ 酰胺部分通过极性作用结合,对 CBZ 分子有增溶作用,从而抑制吸附。

关键词: 溶解性有机质(DOM);卡马西平(CBZ);石英砂;吸附;相对分子质量

中图分类号: P619.23⁺3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)06-0975-10

Influence of different relative molecular masses of DOM on the adsorption of carbamazepine by quartz sand

LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si and LAO Tian-ying

(Key Laboratory of Water Resources and Environment Engineering, School of Water Resources and Environment,
China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In this study, the authors carried out sorption experiment with the purpose of understanding the effects of different relative molecular masses of dissolved organic matter (DOM) on PPCPs adsorption behavior. The authors chose carbamazepine (CBZ) as the target pollutants and quartz sand as the inorganic minerals, and used commercial humic acid (HA) to prepare DOM with ultrafiltration classification. Then the authors studied the impact of HA with different relative molecular masses on CBZ adsorption behavior based on fluorescence spectrum and infrared spectroscopy. It is found that, through ultrafiltration classification technology by 3 000 and 10 000 ultrafiltration membranes, the structures of HA are different. Large molecular weight fractions of HA which contain more hydroxyl and benzene ring are mainly hydrophobic substance with better stability and high degree of aromatic tectonics. However, the structure of HA with medium and small molecular weight is not very different. They contain more oxygen-

收稿日期: 2018-03-12; 接受日期: 2018-07-10

基金项目: 中国地质大学(北京)基本科研业务费项目(53200859718)

作者简介: 梁 雨(1993-), 女, 汉族, 在读研究生, 水文地质学专业, 主要研究方向为地下水环境, E-mail: 593159246@qq.com; 通讯作者: 何江涛(1974-), 男, 副教授, E-mail: jthe@cugb.edu.cn。

网络优先出版时间: 2018-08-10; 网络优先出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20180810.0904.002.html>

bearing functional groups such as carbonyl and carboxyl groups which are mainly hydrophilic substances. DOM has a significant effect on the adsorption of CBZ onto quartz sand. Large molecular weight DOM promotes the adsorption of CBZ on quartz sand, while medium and small molecular weight DOM inhibits the adsorption of CBZ on quartz sand. The reason is that the large molecular weight DOM can bind on the mineral surface which increases the activity of adsorption sites on the dielectric surface and its aliphatic and aromatic substances have hydrophobic interaction with hydrophobic groups of CBZ. These effects make CBZ adsorb or accumulate on the surface of the medium, which promotes the adsorption of CBZ in quartz sand. The polar functional groups of small and medium molecular weight DOM can bind to the amide of CBZ through polar interaction and increase the solubility of the CBZ molecules, thus inhibiting the adsorption of CBZ on the quartz sand.

Key words: dissolved organic matter(DOM); carbamazepine (CBZ); quartz sand; adsorption; relative molecular mass

Fund support: China University of Geosciences Fundamental Research Funds(53200859718)

近年来,环境中药物及个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)含量激增,在世界各地多有检出,特别是其中迁移性差的疏水性有机污染物也被频繁检出(王樱凝等, 2015)。这些污染物在环境中的残留浓度虽然不高,但持久停留会对生态系统和生物健康造成很大威胁(Riemenschneider *et al.*, 2017)。卡马西平(carbamazepine, CBZ)是PPCPs中的一种典型疏水性物质,作为精神类药物的一种,目前被广泛应用,并逐渐成为水体环境中检出率最高的药物之一,其性质稳定,降解周期长,长期暴露会引起肾功能损害、血系统损害等后果(Shirazi *et al.*, 2013; Almeida *et al.*, 2014; 王珏等, 2017)。溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)作为环境中一种重要的络合剂和吸附载体,其生物活性和物化反应活性都很活跃,不仅能通过与矿物介质结合而改变矿物的表面性质,而且与污染物的吸附亲和力较高,从而影响重金属元素和有机化学品等物质的环境行为(杨悦锁等, 2017)。此外,DOM是由多种有机化合物组成的混合物,其中腐殖物质是溶解性有机质的主要组成部分,一般占有机质总量的50%~80%,因此,本研究采用在土壤环境中分布最广的一类大分子有机物腐殖酸(humic acid, HA)代表DOM。研究发现DOM可通过氢键、极性作用、疏水作用等多种方式结合污染物,具体结合方式取决于有机物自身特性与DOM的结构特征(Qiao *et al.*, 2011)。例如CBZ不仅可以嵌入DOM的疏水区与之形成疏水键,也可以通过氢键、共价键等作用与亲水区的极性官能团结合(Ruiz *et al.*, 2013; Zou and Zheng, 2013; Persson *et al.*, 2008)。由于DOM结构的复杂性,光谱分析难以给出确切的

化学结构信息,可将其通过相对分子质量分级,降低其结构的复杂性来进一步获取其结构信息(何 颀, 2010),其中超滤技术以其设备简单、不易破坏样品结构而成为分离不同大小相对分子质量溶解有机质的有效方法(Müller and Fritz, 2004)。Nebbiosi 等研究发现疏水性结构多分布于大分子量DOM中,而小分子量DOM的亲水性更强,且直链和芳香结构多见于前者(Nebbiosi and Piccolo, 2012)。Bai 等研究发现大分子量DOM含有较多的疏水基团如苯环,疏水性强,形成的颗粒大,熵效应强,有利于大分子量部分被矿物吸附(Bai *et al.*, 2008; Jagadamma *et al.*, 2012)。目前,关于不同分子量DOM对污染物吸附的影响,众多学者研究结论并不一致。Raber 等研究发现DOM与有机污染物的结合能力与DOM相对分子质量的大小密切相关,大分子量DOM由于其内部的疏水区更大,更易与有机污染物结合(Raber *et al.*, 1998)。Zhang(2016)研究大分子量蛋白胨与小分子量苹果酸对污染物在木炭上的吸附均有抑制作用,而分子量位于中间的腐殖酸则促进了对污染物的吸附。牟晓英(2011)则研究发现,DOM分子量越小,含有的羧基和酚羟基等含氧官能团越多,与纳米TiO₂的配位体反应程度较高,DOM吸附量越大。

为探究溶解性有机质不同相对分子质量组分对PPCPs类污染物吸附过程的影响,本研究采用商用腐殖酸制备DOM,通过超滤将其按照相对分子质量进行分级表征,并以CBZ作为目标污染物,通过吸附批实验研究不同相对分子质量等级下的DOM对CBZ吸附行为的影响及产生机制,以期进一步揭示CBZ在土壤中的环境行为,并为PPCPs类污染物的迁移行为和风险评估提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

为减少其他因素的影响,本次实验选用单一的石英砂作为吸附介质展开研究。原因在于石英砂在土壤沉积物中分布广泛,且是无机矿物的重要组成部分。实验选用 100~200 目的分析纯石英砂,购自国药集团化学试剂有限公司,矿物成分是石英(经 X 射线衍射证实),颜色为乳白色或无色半透明状,相对密度 2.65 g/cm^{-3} ,硬度 7。

CBZ 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度为 99.5%,其结构和理化性质见梁雨等(2018)。取 0.1 g CBZ 粉末,并添加 2 mL 甲醇促溶,后定容于 1 L 棕色容量瓶即配成 100 mg/L 的 CBZ 储备液。

HA 购于光复集团化学试剂有限公司。取 5 g HA 溶解于 1 L 的超纯水中,将其 pH 值调节至 10 助溶,并超声 30 min 促溶;后采用孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的水系滤膜进行抽滤,滤出液 pH 调节至 7 后作为实验用溶解性 HA 原液。

背景溶液: 0.01 mol/L NaN_3 ,用于灭菌以防止 CBZ 及 HA 的生物降解。

1.2 HA 的超滤分级

超滤技术是分离不同相对分子质量溶解性有机质的有效方法(王静等, 2008)。超滤装置采用 Millipore Amicon UFSC40001 型搅拌式超滤杯,所有管线均用耐压的硅胶管相连。将一定体积抽滤后的溶解性 HA 原液装入超滤装置中,通过装有高纯氮气的钢瓶加压,压强保持在 0.2 MPa ,使用 3 000 和 10 000 的聚醚砜膜(Sepro MSC76003、MSC76010)进行超滤分离,如图 1 所示。超滤完成后得到 $M_r < 3\text{ }000$ 、 $3\text{ }000 < M_r < 10\text{ }000$ 和 $M_r > 10\text{ }000$ 的 3 部分 HA,使用总有机碳测定仪检测其浓度分别为 17.0、30.7 和 47.8 mgTOC/L。

1.3 吸附批实验

为探究 HA 各分子量级分对 CBZ 吸附的影响差异及产生机制,进行了不添加 HA 时 CBZ 在石英砂上的吸附批实验(见表 1 中第 1 组吸附实验)及添加不同相对分子质量 HA 时 CBZ 在石英砂上的吸附批实验(见表 1 中第 2、3、4 组吸附实验),以此对比分析 HA 在其中所产生的影响。

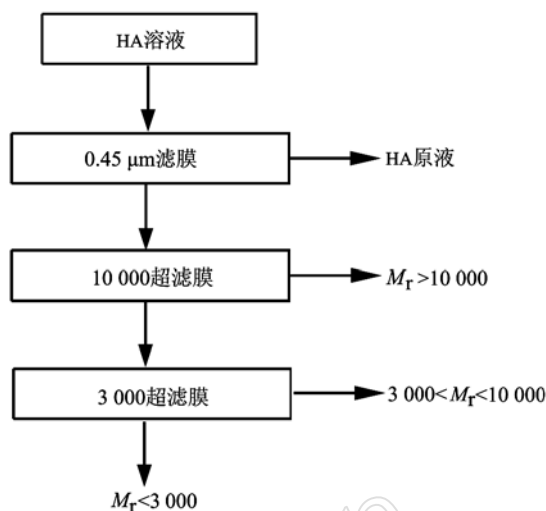


图 1 腐殖酸超滤分级示意图

Fig. 1 The schematic diagram of humic acid ultrafiltration

CBZ 在石英砂上的吸附批实验:在聚丙烯离心管中加入 5 g 石英砂,再加入 35 mL 含系列浓度(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mg/L)CBZ、 0.01 mol/L NaN_3 的混合溶液。然后在 25°C 、175 r/min 条件下振荡吸附 150 h(根据吸附动力学实验研究,吸附平衡时间定为 150 h),以 3 000 r/min 的转速离心 20 min,取上清液用高效液相色谱仪(HPLC)测定 CBZ 的浓度。

不同相对分子质量 HA 存在时, CBZ 在石英砂上的吸附批实验:经预试验证实,溶液中 CBZ 和 HA 不发生沉淀反应,对后期吸附实验不会造成影响。在聚丙烯离心管中加入 5 g 石英砂,再加入 35 mL 包含 10 mg/L 的不同相对分子质量的 HA($M_r < 3\text{ }000$ 、 $3\text{ }000 < M_r < 10\text{ }000$ 、 $M_r > 10\text{ }000$)、 0.01 mol/L NaN_3 、系列浓度(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mg/L)CBZ 的混合溶液。在 25°C 、175 r/min 条件下振荡吸附 150 h,以 3 000 r/min 的转速离心 20 min,取上清液测定 HA 和 CBZ 的浓度。

1.4 测试及表征方法

(1) CBZ 检测。高效液相色谱仪型号为日本岛津公司 GC2010, Agilent XAD-C18 色谱柱($4.6\text{ mm} \times 150\text{ mm}$),柱温 30°C ,进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$;流动相为乙腈和超纯水(比例为 6:4);流速 1.0 mL/min 。仪器检出限为 $3.9\text{ }\mu\text{g/L}$,定量限为 $15.6\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

(2) 荧光光谱测定。设备采用 RF-6000 型荧光分光光度计(日本岛津公司),以氙灯作为光源,激发

表 1 实验控制条件
Table 1 Experimental control conditions

实验编号	样品编号	介质	HA 相对分子质量	HA 浓度/mg·L ⁻¹	CBZ 浓度/mg·L ⁻¹	NaN ₃ /浓度mol·L ⁻¹	pH
1	C-1	石英砂 5 g	—	0	1.0	0.01	7
	C-1.5			0	1.5		
	C-2			0	2.0		
	C-2.5			0	2.5		
	C-3			0	3.0		
	C-3.5			0	3.5		
	C-4			0	4.0		
2	L-0	石英砂 5 g	$M_r < 3\ 000$	10	0.0	0.01	7
	L-1			10	1.0		
	L-1.5			10	1.5		
	L-2			10	2.0		
	L-2.5			10	2.5		
	L-3			10	3.0		
	L-3.5			10	3.5		
3	M-0	石英砂 5 g	$3\ 000 < M_r < 10\ 000$	10	0.0	0.01	7
	M-1			10	1.0		
	M-1.5			10	1.5		
	M-2			10	2.0		
	M-2.5			10	2.5		
	M-3			10	3.0		
	M-3.5			10	3.5		
4	M-4	石英砂 5 g	$M_r > 10\ 000$	10	4.0	0.01	7
	H-0			10	0.0		
	H-1			10	1.0		
	H-1.5			10	1.5		
	H-2			10	2.0		
	H-2.5			10	2.5		
	H-3			10	3.0		
	H-3.5			10	3.5		
	H-4			10	4.0		

注：“—”表示未加入腐殖酸

和发射光谱的狭缝宽度均为 5 nm。荧光激发发射矩阵(EEMs)的激发波长为 200 ~ 600 nm,间隔为 5 nm;发射波长为 300 ~ 800 nm,间隔为 5 nm。响应时间:自动;扫描速度 60 000 nm/min;扫描光谱进行仪器自动校正。

(3) 紫外-可见光吸收光谱测定。检测仪器为双光束紫外-可见分光光度计,扫描波长为 200 ~ 800 nm,步长 0.5 nm,以超纯水做参比,高速扫描。

(4) 红外光谱测定。傅立叶变换红外光谱仪型号为美国 Nicolet 公司 Magna-IR750,压片法(按 1:200 的样品 KBr 比)分析测定。

1.5 数据处理

(1) 线性等温吸附方程:

$$Q_e = K_d C_e$$

式中, C_e 为溶液中 CBZ 的平衡浓度(mg/L), Q_e 为单位质量石英砂对 CBZ 的平衡吸附量($\mu\text{g/kg}$), K_d 为 CBZ 在石英砂上的分配系数(L/kg)。

(2) 吸收系数 a_{355} : 使用紫外-可见分光光度计测定吸光度并计算(何伟等, 2016),表示大分子生

色基团如醛酮等的含量,计算公式如下:

$$a_\lambda = 2.303 A_\lambda / l$$

式中, A_λ 为吸光度, l 为光程路径(m)(紫外-可见分光光度计中石英比色皿的宽度为 0.01 m), a_λ 是波长 λ 处的吸收系数(m^{-1})。

(3) HA 中溶解性有机碳(TOC)的计算:前期实验发现总有机碳测定仪测定的 TOC 值与吸收系数 a_{355} 有良好的线性关系(Zhang *et al.*, 2016),本实验测定了不同相对分子质量 HA 各初始浓度(2、4、8、10、12 mg/L)下 TOC 与 a_{355} 的值,得出了 TOC 与 a_{355} 的相关关系:

$$M_r < 3\ 000: \text{TOC} = 2.796\ 5\ a_{355} + 0.032\ 9$$
$$(R^2 = 0.999\ 9)$$

$$3\ 000 < M_r < 10\ 000: \text{TOC} = 6.872\ 0\ a_{355} + 0.490\ 8$$
$$(R^2 = 0.999\ 8)$$

$$M_r > 10\ 000: \text{TOC} = 12.218\ a_{355} - 0.189\ 2$$
$$(R^2 = 1)$$

后期推求吸收光谱斜率比值 S_R 以及 SUVA_{254} 时均使用了 TOC 的计算值。

(4) 吸收光谱斜率比值 S_R : 表征有机质的相对分子质量的大小, 通过紫外-可见分光光度计测定吸光度值再进行处理计算(何伟等, 2016)。计算公式如下:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \exp[-S(\lambda - \lambda_0)]$$

$$S_R = S_{(275 \sim 295)} / S_{(350 \sim 400)}$$

式中, λ_0 为参考波长(nm), 通过推求本研究选择 280 nm 作为在 275 ~ 295 nm 的波长中的参考波长, 385 nm 作为 350 ~ 400 nm 波长中的参考波长; S 是吸收光谱斜率(nm^{-1});

(5) SUVA_{254} : 表征有机质芳香性强弱, 由紫外-可见分光光度计测定吸光度再进行计算(何伟等, 2016):

$$\text{SUVA}_{254} = a_{254} / \text{TOC}$$

式中, TOC 为溶解性有机碳浓度(mg/L), a_{254} 为 254 nm 波长处的吸收系数。

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸超滤组分特征分析

为分析不同相对分子质量 DOM 结构的差异, 将 HA 原液超滤分级并划分为大分子量 HA ($M_r > 10\,000$)、中间分子量 HA ($3\,000 < M_r < 10\,000$) 和小分子量 HA ($M_r < 3\,000$), 并进行了紫外-可见光吸收光谱、红外光谱以及荧光光谱的表征。其中, S_R 可以表征有机质相对分子质量的大小, 相对分子质量越

大, S_R 值越低(何伟等, 2016)。通过图 2 中 S_R 的变化, 可以看出大分子量 HA 的 S_R 值最低, 而小分子量 HA 的 S_R 值最高且与中间分子量 HA 差值不大, 说明大分子量 HA 的相对分子质量最大, 而中间分子量 HA 的相对分子质量略大于小分子量 HA, 差异不大, 故下面部分论述将小分子量和中间分子量 HA 统一讨论, 而未分开论述。此外, 反映水中芳香族有机物含量、水中有机物芳香构造化程度的 SUVA_{254} 变化显示(何伟等, 2016), 与中、小分子量 HA 相比, 大分子量 HA 中该值最高, 说明大分子量 HA 中芳香族类物质含量更高。另外, 随着 HA 浓度的增大, SUVA_{254} 、 S_R 基本不变, 说明 HA 的相对分子质量、芳香性与其浓度并无明显关联。

前期实验使用 3 500 和 14 000 的透析袋进行过 HA 原液的透析实验, 划分出不同分子量 HA 并进行了红外光谱的表征, 发现相对分子质量大于 14 000 的 HA 含有更多的羟基、芳香烃和脂肪烃, 以疏水物质为主。而相对分子质量小于 3 500 的 HA 则含有更多的醇和羧基(梁雨等, 2018)。本研究为探究超滤所得的不同分子量 HA 的差异, 进行了红外光谱表征, 结果见图 3、表 2。分子量大于 10 000 的部分在 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处有更明显的吸附带, 此处归属为一 OH 的伸缩振动峰, 说明其羟基含量较多; 在 $1\,565\text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰归属于苯环 C=C 骨架振动, 且芳香性结构随分子量的减小而变弱, 说明大分子量 HA 含有更多苯环等疏水性结构, 这与 SUVA_{254} 所得出

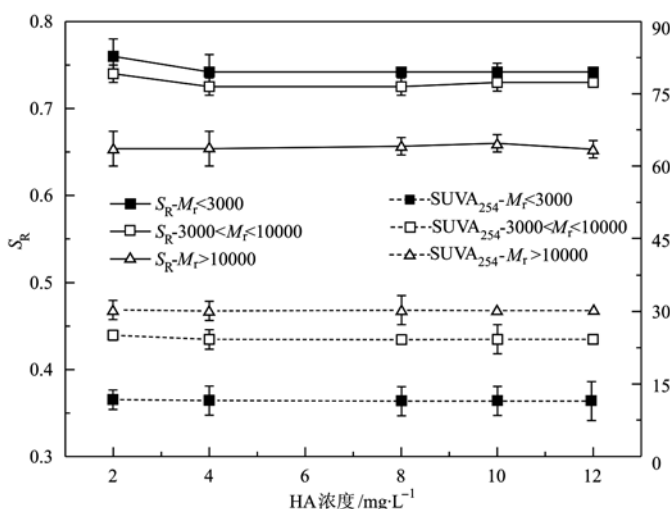


图 2 HA 各超滤组分的 SUVA_{254} 与 S_R 的值
Fig. 2 The values of SUVA_{254} and S_R of various ultrafiltration components of HA

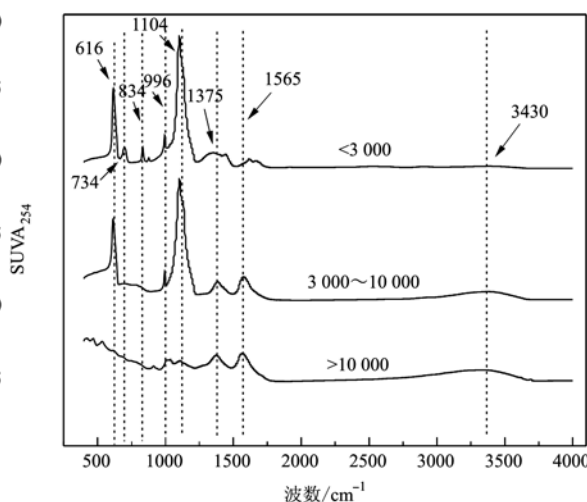


图 3 腐殖酸各超滤组分的红外光谱图
Fig. 3 FTIR of various ultrafiltration components of HA

表 2 腐殖酸各超滤组分的红外光谱吸收峰位置
(Bai *et al.*, 2008)

Table 2 FTIR spectra absorbance peak for various ultrafiltration components of HA

波数/cm ⁻¹	归属
3 430	羟基的 $\nu(\text{O—H})$ 振动
1 565	苯环 C=C 振动、烯烃中的 C=C 振动
1 375	脂肪官能团的弯曲振动
1 104	醇和碳水化合物的 C—O 伸缩
670 ~ 900	苯环 C—H 面外弯曲振动
616	COO—的扭转振动

的结果一致。而分子量小于 3 000 的部分则在 616 cm^{-1} 和 1 104 cm^{-1} 有明显的尖峰,说明小分子量 HA 含有更多的醇和羧基,以亲水物质为主,中间分子量 HA 性质则居于前两者之间,既有较强的亲水性,也有一定的疏水性。

相对于常规荧光光谱分析法,三维荧光光谱分析技术通过同时扫描激发光和发射光波长而形成荧光激发-发射光谱矩阵(EEMS),可以获得更全面的 DOM 荧光基团信息,揭示不同 DOM 的来源和组分结构(李帅东等, 2017)。在本研究中,HA 超滤所得的各级成分三维荧光光谱均存在两个明显的荧光

峰,分别为类富里酸峰 A 和类腐殖酸峰 B,各峰强度如图 4 所示。

荧光峰 A (Ex/Em 为 240 ~ 270 nm/370 ~ 440 nm) 为紫外光区类富里酸峰,主要是由一些相对分子质量较小的、高荧光效率的有机物引起,且与 DOM 中的羰基和羧基相关(李帅东等, 2017)。对于荧光峰 A,大分子量 HA 的荧光峰发生红移现象且峰值最低(图 4)。其中峰值低说明大分子量 HA 所含的荧光基团较少,荧光性更弱,原因在于大分子量 HA 中所含的羧基和羰基等含氧的给电子基团较少,而中、小分子量 HA 中该成分较多。这些基团可增加电子从基态向激发态跃迁的可能性,使荧光强度增强(梅毅等, 2008; 李帅东等, 2017)。荧光峰红移是由于大分子量 HA 中 π 电子体系的减弱或某些供电官能团的消失,如羟基和氨基。由此说明,一些含氧官能团如羧基、羰基等主要存在于 HA 相对分子质量较小的部分,在大分子量 HA 中含量很少。荧光峰 B (Ex/Em 为 350 ~ 440 nm/430 ~ 510 nm) 为长波类腐殖酸峰,与疏水性大分子相关,可用来表征 DOM 的腐殖化程度,且该峰的荧光强度受物质极性及其分子

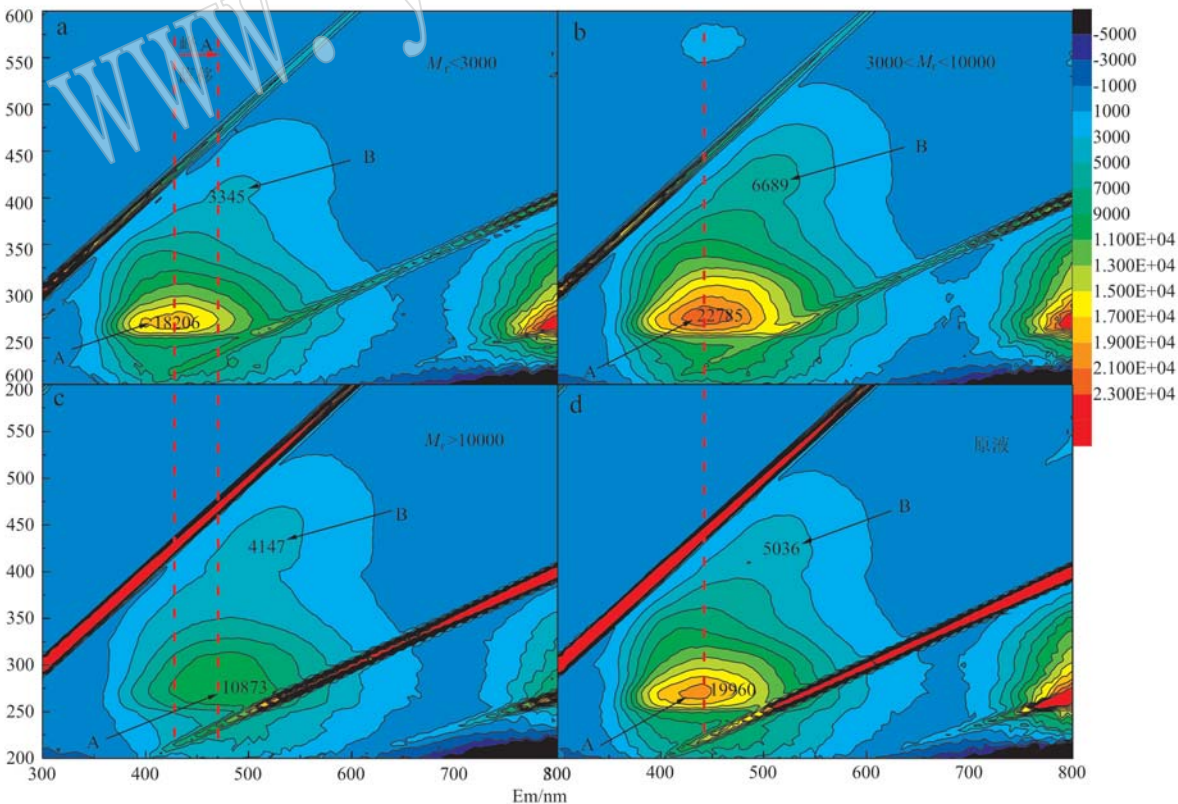


图 4 腐殖酸各超滤组分的三维荧光光谱图

Fig. 4 3D-EEM spectra of various ultrafiltration components of HA

量影响明显,一些大分子芳香烃物质容易被其他发色团抑制或吸附而导致荧光活性降低,最终造成荧光猝灭现象。对于荧光峰 B,大分子量 HA 的峰值较中、小分子量 HA 较低也说明了其极性组分较少(何昀,2010)。

综上所述,超滤分级所得不同相对分子质量的 HA 结构有所差异,其中 $M_r > 10\,000$ 的 HA 中苯环等疏水性结构以及羟基含量较多,芳香构造化程度高,多为相对分子质量较高、稳定性较好的疏水性有机物。而 $M_r < 10\,000$ 的 HA 中有更多的含氧官能团,如羰基和羧基等,主要是一些相对分子质量较小的亲水物质。中间分子量 HA 性质则居于前两者之间,既有较强的亲水性,也有一定的疏水性。

2.2 不同相对分子质量 HA 对 CBZ 在石英砂上吸附的影响

采用线性吸附模型、Freundlich 模型以及 Langmuir 模型对不同相对分子质量 HA 影响下 CBZ 在石英砂上的吸附曲线进行了拟合,通过对比分析发现线性吸附模型的拟合效果最好,如图 5 所示,当加入小分子量以及中间分子量 HA 后,CBZ 的吸附量明显低于无 HA 存在时介质对 CBZ 的吸附量,而加入大分子量 HA 后 CBZ 的吸附量增加。为进一步分析比较不同相对分子质量 HA 加入后对 CBZ 的吸附行为的影响,将各条件下的吸附分配系数 K_d 进行了计算,结果如表 3。表中数据显示,加入中、小分子量 HA 后 CBZ 的 K_d 值降低,即 HA 相对分子质量较小的部分抑制了 CBZ 在介质上的吸附。而当加入大分子量 HA 后,CBZ 的 K_d 值高于纯 CBZ 吸附的 K_d 值,说明大分子量 HA 能够促进 CBZ 在矿物上的吸附。

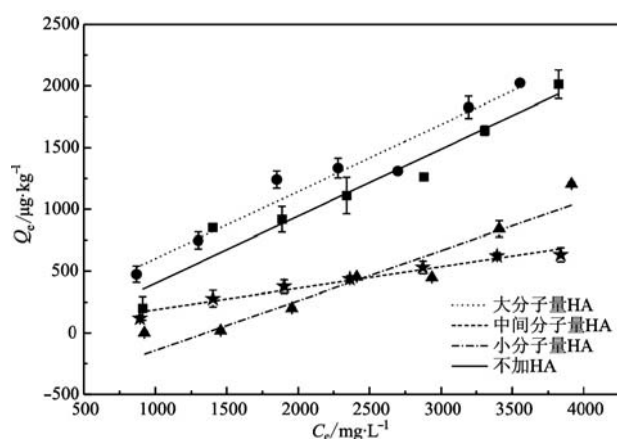


图 5 CBZ 在石英砂上的线性吸附模型

Fig. 5 Linear adsorption model of CBZ onto quartz sand

表 3 石英砂对 CBZ 吸附等温线模型参数

Table 3 Parameters of adsorption isotherms of CBZ on quartz sand

HA 分子量级别	$M_r > 10\,000$	$3\,000 < M_r < 10\,000$	$M_r < 3\,000$	无 HA
K_d	598	173	300	485
R^2	0.944	0.960	0.910	0.936

为进一步探究不同分子量 HA 对 CBZ 吸附产生差异的原因,对石英砂吸附 CBZ 前后上清液进行了荧光光谱的表征,结果见图 6。对于荧光峰 A,加入各级相对分子质量 HA 后的吸附平衡溶液峰值均升高;对于荧光峰 B,只有加入大分子量 HA 的吸附平衡溶液峰值明显降低,这可能与 HA 与 CBZ 的结合作用有关。前期实验研究发现,HA 与 CBZ 的结合主要通过以下两种形式:CBZ 的氨基与 HA 极性官能团的结合,主要发生在小分子量 HA 中;CBZ 疏水基团与 HA 脂肪性或芳香性结构的疏水作用,主要发生在大分子量 HA 中(Jagadamma *et al.*, 2012)。由 2.1 可知,荧光峰 A 峰值与一些含氧官能团相关,加入各级相对分子质量的 HA 后,其含氧官能团(如羧基)可与 CBZ 分子酰胺部分通过极性作用结合,起到增溶的作用,使得吸附平衡溶液中荧光峰 A 的峰值增大。荧光峰 B 为长波腐殖酸峰,与疏水性大分子有关,可代表 DOM 的腐殖化程度。小分子量和中间分子量 HA 所含的疏水性官能团远不及大分子量 HA,这些疏水性官能团可与 CBZ 分子疏水结合于介质表面,使得大分子量 HA 的吸附平衡溶液中该峰峰值明显降低。

CBZ 是一种带有极性官能团如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等的疏水性有机物,根据其分子结构可以分为两部分,其中二苯代乙烯分子量大,含碳量高,呈明显疏水性;另一部分为酰胺,分子量小,呈明显亲水性,能够与介质及 DOM 中某些极性基团结合;中性条件下很难质子化,显电中性。因此 CBZ 自身可以通过疏水作用,范德华力和极性相互作用,如氢键、 $\pi-\pi$ 键等吸附于石英砂表面(Qin *et al.*, 2015)。大分子量 HA 的加入,促进了 CBZ 在石英砂上的吸附,增加的吸附量来源于两方面,其一大分子量 HA 自身可通过疏水作用吸附于石英砂上(梁雨等, 2018),增加了介质表面的活性吸附位点使得 CBZ 吸附量增加,而且 CBZ 的疏水基团可与 HA 脂肪性或芳香性结构等发生疏水作用形成复合体,共吸附或累积吸附于介质表面,使得 CBZ 的吸附量增加。该结论通过不同分

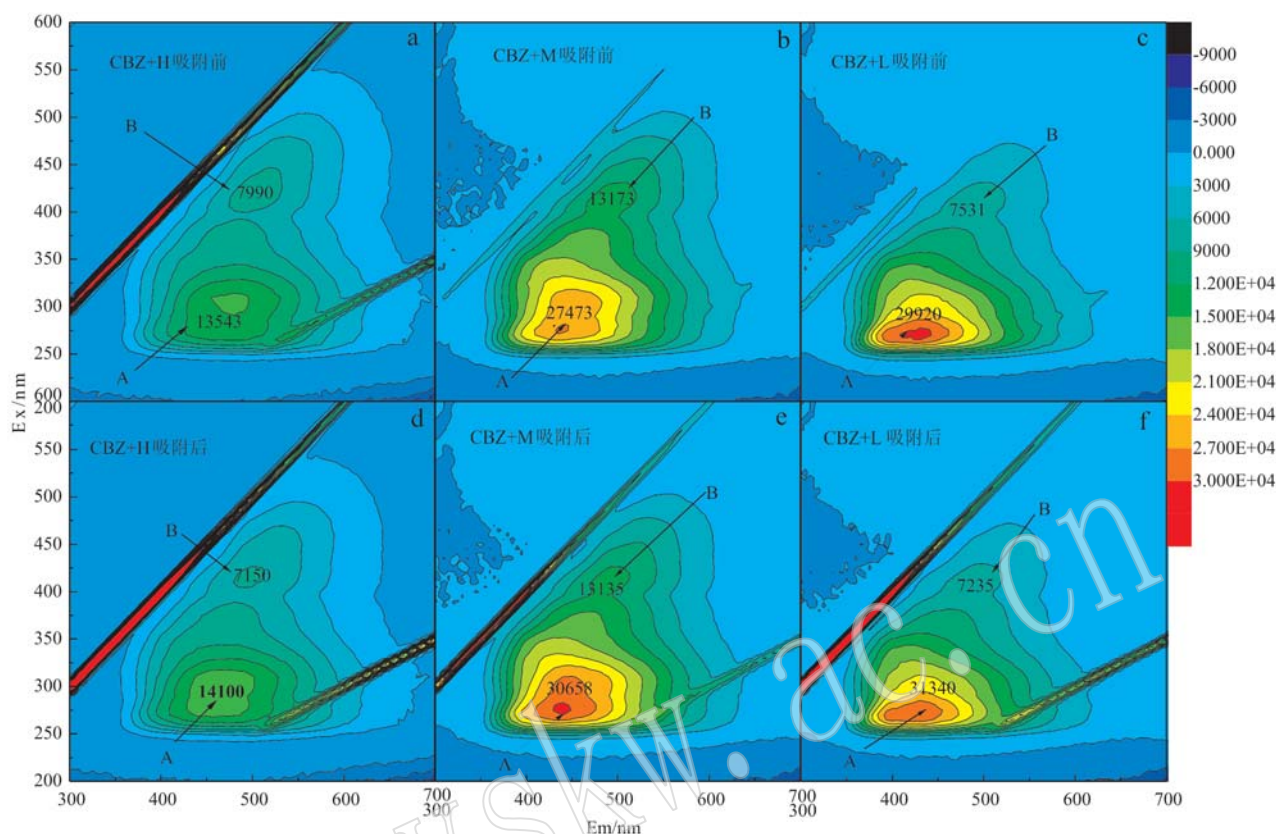


图6 HA与CBZ混合溶液在石英砂上吸附前后的三维荧光光谱图

Fig. 6 3D-EEM spectra of HA with CBZ before and after adsorption on quartz sand

子量HA在石英砂上的吸附量也可以得到验证,如图7所示,大分子量HA在介质上的吸附量与未添加CBZ相比有明显提高,原因就在于除了大分子量HA疏水结合于介质表面外,还可与CBZ结合形成复合体共吸附或累积吸附到矿物上。与大分子量HA相反,小分子量与中间分子量HA含有较多的极性官能团,可以同CBZ酰胺部分通过氢键等极性作用结合,且在本研究中这部分DOM基本不发生吸附(如图7),由此推测小分子量HA主要通过增溶作用来抑制CBZ的吸附。

2.3 概念性模型

总结以上分析讨论,在此提出一个在不同相对分子质量DOM影响下CBZ在石英砂上吸附的理论概念模型(图8)。由于小分子量及中间分子量HA差异不大,因而在概念性模型图中只引入了以下4类物质:石英砂、CBZ分子、大分子量HA以及中小分子量HA。CBZ在石英砂上的吸附主要分为两个阶段,在第1阶段,一部分CBZ通过疏水作用、范德华力或极性相互作用被石英砂吸附下来,另一部分

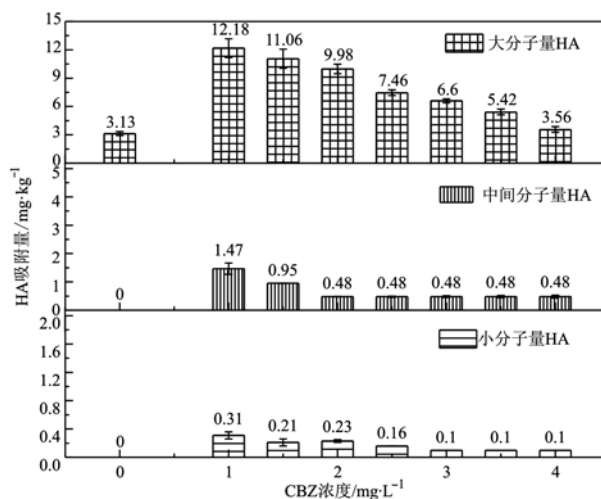


图7 CBZ存在时HA在石英砂上的吸附量

Fig. 7 The adsorption amount of HA on quartz sand with the existence of CBZ

CBZ与HA相结合形成了HA-CBZ复合体。复合体分为两类:一类为中小分子量HA通过极性相互作用所形成的中小分子量HA-CBZ复合体;另一类则是大分子量HA通过疏水作用形成的大分子量HA-

CBZ 复合体。在第 2 阶段,中小分子量 HA-CBZ 复合体对 CBZ 分子具有增溶作用,抑制了 CBZ 的吸附,而大分子量 HA-CBZ 复合体通过共吸附或累积吸附使 CBZ 被间接结合到了介质颗粒上,与此同时可吸附于介质表面的大分子量 HA 为 CBZ 分子提供了活性吸附位点,也促进了 CBZ 的吸附。

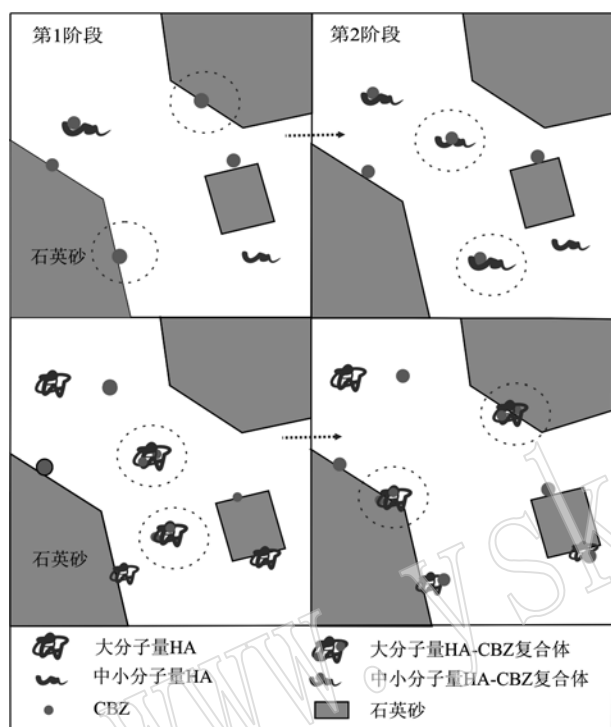


图 8 不同相对分子质量 HA 影响 CBZ 在石英砂上吸附的概念性模型图

Fig. 8 The conceptual model of CBZ adsorption on quartz sand under the influence of different molecular masses of HA

3 结论

(1) 不同相对分子质量的溶解性有机质结构有所差异,其中大分子量 DOM 中苯环等疏水性结构以及羟基的含量较多,芳香构造化程度高,多为相对分子质量较高、稳定性较好的疏水性有机物。而中、小分子量 DOM 含有更多的含氧官能团,如羰基和羧基等,主要由一些相对分子质量较小的亲水性物质组成。

(2) 大分子量 DOM 促进 CBZ 在石英砂上的吸附,原因在于大分子量 DOM 可疏水结合于矿物表面,增加了介质表面的活性吸附位点,并且 CBZ 的疏水基团可与 DOM 中脂肪性、芳香性结构发生疏水作用形成复合体,共吸附或累积吸附于介质表面,增加

了 CBZ 在矿物上的吸附量。

(3) 中间分子量及小分子量 DOM 抑制 CBZ 在石英砂上的吸附,原因在于中、小分子量 DOM 自身在石英砂上吸附量很低,且小分子量及中间分子量 DOM 的极性官能团可与 CBZ 的酰胺部分通过极性作用结合,对 CBZ 分子具有增溶作用,抑制其在矿物上的吸附。

References

- Almeida A, Calisto V, Esteves V I, *et al.* 2014. Presence of the pharmaceutical drug carbamazepine in coastal systems: effects on bivalves [J]. *Aquat Toxicol*, 156: 74 ~ 87.
- Bai Y C, Wu F C, Liu C Q, *et al.* 2008. Interaction between carbamazepine and humic substances: A fluorescence spectroscopy study[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1): 95 ~ 102.
- He Di. 2010. Influence of Humic Acid on the Oxidation of Phenols by Permanganate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology(in Chinese).
- He Wei, Bai Zelin, Li Yilong, *et al.* 2016. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 36(2): 359 ~ 372 (in Chinese).
- Jagadamma S, Mayes M A and Phillips J R. 2012. Selective sorption of dissolved organic carbon compounds by temperate soils[J]. *Plos One*, 7(11): e50434.
- Li Shuaidong, Jiang Quanliang, Li Ye, *et al.* 2017. Spectroscopic characteristics and sources of dissolved organic matter from soils around Dianchi Lake, Kunming[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 37(5): 1 448 ~ 1 454(in Chinese).
- Liang Yu, He Jiangtao and Zhang Si. 2018. Adsorption of different relative molecular mass of dissolved organic matter on inorganic minerals and its influence on carbamazepine adsorption behavior[J]. *Environmental Science*, (5): 1 ~ 14(in Chinese).
- Mei Yi, Wu Fengchang and Wang Liying. 2008. Application of three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and fluorescence polarization to studying characterization of natural organic substances[J]. *Geochimica*, 37(2): 165 ~ 173(in Chinese).
- Mou Xiaoying. 2011. Study on Titanium Dioxide Nanoparticles Characteristics in the Aquatic Environment and Interaction with Humic Acids [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology(in Chinese).
- Müller M B and Fritz W. 2004. Ultrafiltration of Nonionic Surfactants and Dissolved Organic Matter[J]. *Environmental Science and Technology*

- gy, 38(4): 1 124 ~ 1 132.
- Nebbioso A and Piccolo A. 2012. Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid[J]. *Analytica Chimica Acta*, 720: 77 ~ 90.
- Persson Y, Hemstrom K, Oberg L, *et al.* 2008. Use of a column leaching test to study the mobility of chlorinated HOCs from a contaminated soil and the distribution of compounds between soluble and colloid phases[J]. *Chemosphere*, 71(6): 1 035 ~ 1 042.
- Qiao X, Carosini N and Li F. 2011. Probing the primary mechanisms affecting the environmental distribution of estrogen and androgen isomers[J]. *Environmental Science and Technology*, 45 (9): 3 989 ~ 3 995.
- Qin X P, Liu F, Wang G C, *et al.* 2015. Fractionation of humic acid upon adsorption to goethite: Batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 269: 272 ~ 278.
- Raber B, Kiigel-Knabner I, Stein C, *et al.* 1998. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils[J]. *Chemosphere*, 36(1): 79 ~ 97.
- Riemenschneider C, Seiwert B, Moeder M, *et al.* 2017. Extensive transformation of the pharmaceutical carbamazepine following uptake into intact tomato plants[J]. *Environmental Science and Technology*, 51 (11): 6 100 ~ 6 109.
- Ruiz S H, Wickramasekara S, Abrell L, *et al.* 2013. Complexation of trace organic contaminants with fractionated dissolved organic matter: implications for mass spectrometric quantification[J]. *Chemosphere*, 91(3): 344 ~ 350.
- Shirazi E, Torabian A and Nabi-Bidhendi G. 2013. Carbamazepine removal from groundwater: Effectiveness of the TiO_2/UV , nanoparticulate zero-valent iron, and fenton ($\text{NZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$) processes[J]. *Clean-Soil Air Water*, 41(11): 1 062 ~ 1 072.
- Wang Jing, Wu Fengchang, Wang Liying, *et al.* 2008. Combining ultra-filtration, fluorescence spectroscopy and HPSEC to characterize dissolved organic matter in surface waters[J]. *Environmental Science*, (11): 3 027 ~ 3 034 (in Chinese).
- Wang Yingning, Cui Di, Pang Changlong, *et al.* 2015. Pollution status and control technologies of pharmaceuticals and personal care products: Review[J]. *China Water & Wastewater*, 31(24): 25 ~ 29 (in Chinese).
- Wang Yu, Huang Manhong, Zhang Cuicui, *et al.* 2017. Carbamazepine rejection in water by three kinds of forward osmosis membranes[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 11(1): 197 ~ 204 (in Chinese).
- Yang Yuesuo, Wang Yuanyuan, Song Xiaoming, *et al.* 2017. Co-transport of colloids and facilitated contaminants in subsurface environment[J]. *CIESC Journal*, 68(1): 23 ~ 36 (in Chinese).
- Zhang J H. 2016. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of 1, 2, 4-trichlorobenzene and 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene onto wood char[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 25(2): 210 ~ 222.
- Zhang Si, He Jiangtao and Zhu Xiaojing. 2016. Simulation experiment: effect of organic colloid on carbamazepine transport in porous media[J]. *Environmental Science*, 37(12): 4 651 ~ 4 661 (in Chinese).
- Zou Y H and Zheng W. 2013. Modeling manure colloid-facilitated transport of the weakly hydrophobic antibiotic florfenicol in saturated soil columns[J]. *Environmental Science and Technology*, 47 (10): 5 185 ~ 5 192.

附中文参考文献

- 何 嶝. 2010. 腐殖酸对高锰酸钾氧化酚类化合物的影响及机理探讨[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.
- 何 伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 2016. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. *环境科学学报*, 36(2): 359 ~ 372.
- 李帅东, 姜泉良, 黎 烨, 等. 2017. 环滇池土壤溶解性有机质(DOM)的光谱特征及来源分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 37(5): 1 448 ~ 1 454.
- 梁 雨, 何江涛, 张 思. 2018. DOM 不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验[J]. *环境科学*, (5): 1 ~ 14.
- 梅 毅, 吴丰昌, 王立英. 2008. 运用3DEEMs及荧光偏振方法研究pH、离子强度及浓度效应对腐殖酸荧光光谱特性的影响[J]. *地球化学*, 37(2): 165 ~ 173.
- 牟晓英. 2011. 纳米二氧化钛在水中的特性及与腐殖酸的相互作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.
- 王 静, 吴丰昌, 王立英, 等. 2008. 超滤、三维荧光光谱与高效体积排阻色谱联合表征地表水环境中溶解有机质的性质[J]. *环境科学*, (11): 3 027 ~ 3 034.
- 王樱凝, 崔 迪, 庞长流, 等. 2015. 水中PPCPs的污染现状及其控制技术进展[J]. *中国给水排水*, 31(24): 25 ~ 29.
- 王 珏, 黄满红, 张翠翠, 等. 2017. 3种正渗透膜对水中卡马西平的截留[J]. *环境工程学报*, 11(1): 197 ~ 204.
- 杨悦锁, 王园园, 宋晓明, 等. 2017. 土壤和地下水环境中胶体与污染物共迁移研究进展[J]. *化工学报*, 68(01): 23 ~ 36.
- 张 思, 何江涛, 朱晓婧. 2016. 有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验[J]. *环境科学*, 37(12): 4 651 ~ 4 661.