

水田土壤富里酸组分的结构表征及对多环芳烃芘的吸附特征

李圆圆, 李 夏, 胡林潮, 刘本定, 代静玉

(南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘 要:本文依次用 pH4.8、pH7.0 及 pH11.0 的通用缓冲液、水和乙醇, 梯度淋洗吸附富里酸的 XAD-8 树脂, 根据其不同解离程度及亲水性质将富里酸细分为 5 个组分(包括 3 个亲水性组分和 2 个疏水性组分); 利用元素分析、红外光谱和核磁共振等分析方法确定各组分的理化特征, 并研究各组分对特定多环芳烃(芘)的吸附特性。结果表明, 按照淋洗次序, 后分离的组分其羧基碳含量低于先分离的组分, 烷基碳含量则高于后者; 芘在被水和乙醇淋洗出的两种组分上的吸附等温线体现出良好的线性; 组分中的烷基组分对吸附有促进作用, 相反, 羧基和羰基不利于芘的吸附, 表明梯度淋洗分组方法对研究芘与富里酸的作用机理是十分有效的。

关键词:富里酸组分; 芘; 吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2009)02-0269-06

Structural Characterization and Pyrene Binding Properties of the Fulvic Acid Fractions by pH Gradients from Paddy Soils

LI Yuan-yuan, LI Xia, HU Lin-chao, LIU Ben-ding, DAI Jing-yu

(College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Five fulvic acid (FA) fractions from two paddy soils (side-bleached paddy soil, SBP and waterlogged paddy soil, WP) were first obtained through elution of FA from XAD-8 resin with sequential eluents (pH 4.8, pH 7.0, and pH 11.0 buffering solutions, water, and ethanol), and were characterized by elemental analysis, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and cross-polarization magic-angle spinning ^{13}C nuclear magnetic resonance (CP-MAS ^{13}C -NMR) spectroscopy. The results were consistent among the methods used, suggesting that the later eluted fractions (eluted with water or ethanol) in the sequential elution contained lower carboxyl C, and higher alkyl C than the earlier ones. Through the batch experiment of pyrene sorption to FA fractions, linear isotherms were observed from the fractions eluted with water and ethanol (FA_{water} , $\text{FA}_{\text{ethanol}}$), whereas non-linear isotherms were shown on the fractions eluted with pH4.8 and pH7.0 buffering solutions ($\text{FA}_{\text{pH4.8}}$, $\text{FA}_{\text{pH7.0}}$). Besides, the C-normalized distribution coefficients (K_d) had the positive correlation with the contents of alkyl C, but the negative correlation with the contents of carboxyl and carbonyl C. At last, we founded that the FA_{water} and $\text{FA}_{\text{ethanol}}$ had the maximum adsorption of pyrene. These results proved that carboxyl and carbonyl C of FA reduced the binding of pyrene and possibly other PAHs, whereas the aliphatic moieties of soil FA enhanced the binding. We concluded that the fractionation of soil FA was a useful way in understanding the mechanisms of the sorption of pyrene to mobile soil FA.

Keywords: fulvic acid fractions; pyrene; adsorption

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是土壤中广泛存在的一类典型的持久性有机污染物, 具有致畸、致癌、致突变等特性, 对生物体特别是人类

具有潜在危害性。多环芳烃在土壤、沉积物及腐殖质上的分配/吸附很大程度上决定它们在环境中的迁移转化、生物可利用性及其归宿^[1-4]。

腐殖质(humic substances, HSs)是土壤中生物难降解的物质^[5], 是土壤有机质的主要组成部分^[6]。根据在水中的溶解性, 腐殖质可划分为 3 类: (i) 胡敏素(humin, HM), 酸碱不溶; (ii) 胡敏酸(humic acid, HA) 碱环境可溶; (iii) 富里酸(fulvic acid, FA) 酸碱都溶。

收稿日期: 2008-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20177009)

作者简介: 李圆圆(1985—), 女, 山东省淄博市, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染化学。E-mail: yyli0533@163.com

通讯联系人: 代静玉 E-mail: daijy@njau.edu.cn

研究^[7-8]表明, 芘在腐殖质中的 C-标化分配系数 (K_{oc}) 与腐殖质中芳香族含量紧密相关, 通常芳香碳的含量极大地影响芘在腐殖质上的吸附, 而极性碳的含量(脂肪碳、羧基碳和羰基碳)对非离子型化合物在有机物上的吸附起抑制作用^[9-11]。也有学者^[12]研究不同类型天然有机质中的烷基和羧基对芘吸附的相对贡献, 指出烷基含量高的有机质更容易吸附芘, 这种趋势对一些结合在矿物上的环状非极性天然有机质的作用更加明显。此外, Xing 等^[13]报道, 萘和菲在胡敏酸上的 Freundlich 吸附指数随胡敏酸羧基含量的增加而减小。由于 FA 是水溶性有机质的主要组成部分, 同样是土壤有机质中强吸附性物质, 而且富里酸组成成分固有的不均质性, 如果先按一定标准将富里酸分级^[14], 再研究它在环境中的各种行为, 则能更准确地反映它们间作用的本质规律。

通过研究两种土壤(侧渗水稻土和囊水水稻土)富里酸及其分组对多环芳烃的吸附效应, 采用红外光谱、元素组成分析和核磁共振探讨富里酸及其分组的结构特征对有机污染物吸附行为的影响, 深入了解影响富里酸对芘作用的关键因子, 为阐明有机质对土壤中多环芳烃的迁移转化行为提供进一步理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验方法

芘购自 Aldrich Chemical Co.(分析纯), 乙腈和甲醇(色谱纯)分别购自 Sigma 和 Merck。

供试土壤为江苏太湖地区的江苏省溧阳侧渗水稻土(白土 SBP)和宜兴囊水水稻土(乌栅土 WP), 均采自表层(0~15 cm)。

FA 样品制备采用国际腐殖质学会(International Humic Substance Society, IHSS)推荐的方法^[15], FA 分组采用 XAD-8 树脂梯度淋洗方法^[14], 按照淋洗次序得到 FA_{pH4.8}、FA_{pH7.0}、FA_{pH11.0}、FA_{water} 及 FA_{ethanol} 5 个组分。

1.2 分析方法

1.2.1 仪器分析

元素分析: 元素组成采用 Foss Hereus CHN-O-Rapid 型元素分析仪测定, 在 750 度下灰化 4 h 后, 称重确定灰分含量。氧的含量由总重量分别减去灰分、碳、氢和氮的质量。

红外光谱: 采用 KBr 压片法在 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪上测定, 以 KBr 作空白扣除背景值。

CPMAS-¹³C-NMR: 采用 Bruker MSL 300 型核磁共振仪对样品固态魔角旋转测定。观察频率 75.5

MHz, 谱宽 50 kHz, 累加 18 000 次。芳香族用带魔角自旋(MAS)及高功率去耦的交叉极化法(CP)在旋转率为 4.6 kHz 的 ¹³C 频率进行测定, 接触时间 1 ms, 脉冲延迟时间 4.8 s。

1.2.2 吸附实验

引用 Chefetz 等^[12]测定富里酸组分对芘的吸附实验。准确称取 20 mg 富里酸样品, 置于 1 000 mL 锥形瓶, 加入 500 mL 用 6 mol·L⁻¹ HCl 溶液调节 pH 至 4.5 的超纯水, 同时加入 2 mL 抑菌剂 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 以抑制微生物作用。用封口膜密封后避光在 150 r·min⁻¹ 摇床上连续恒温(25 °C±2 °C)振荡 48 h, 然后加入 6 μL 预先配制的芘-甲醇溶液(2 mg·mL⁻¹), 继续振荡 48 h 后取 1 mL 混合液, 过 0.45 μm 滤膜待测。锥形瓶中继续加入 6 μL 芘-甲醇溶液, 按以上方法再次进行吸附实验, 直到富里酸对芘的吸附接近饱和。每个样品均作平行实验。

富里酸与多环芳烃(芘)的吸附多为化学吸附, 吸附后形成富里酸-芘复合体, 将吸附后富里酸样品通过 Waters1525 高效液相色谱仪, 配备 Supelcosil LC-PAH 反相填充柱(15 cm×5 cm, 5 μm)及 Waters 474 SFD 扫描荧光检测器和 Waters 2487 紫外/可检见检测器, 用芘的标准溶液做外标法定量。测定条件: 流动相为乙腈:水=80:20, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 检测波长 474 SFD Exλ=245 nm, Emλ=390 nm, 检测游离态的芘, 而富里酸-芘复合体的出峰时间与游离态的芘不同, 因此可以确定芘的平衡浓度。

1.3 统计分析

实验数据用 Origin Pro v6.1052(B232)软件进行线性模型和 Freundlich 方程的拟合, 后者可表示如下:

$$S = K_F C^N \quad (1)$$

式中: S 为芘在富里酸上的吸附量, mg·kg⁻¹; C 为芘在溶液中的平衡浓度, mg·L⁻¹; K_F 为 Freundlich 常数, L·kg⁻¹, 即芘在富里酸上的分配系数; N 为常数。

为了便于比较, 引入标化的分配系数(K_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2)$$

式中: K_{oc} 为标化的分配系数, 即以有机碳为基础表示的分配系数, L·kg⁻¹; f_{oc} 为富里酸重有机碳的质量分数。

2 结果和讨论

2.1 富里酸各组分结构表征

2.1.1 元素组成

富里酸各分组的相对含量及各分组的元素组成

列于表 1。由表 1 可以看出, $\text{FA}_{\text{pH}11.0}$ 、 FA_{water} 或 $\text{FA}_{\text{ethanol}}$ 都具有高含量碳、低含量氧的特征,说明分组产生富碳贫氧的组分。再则, FA_{water} 和 $\text{FA}_{\text{ethanol}}$ 中的含碳量及表征有机化合物 H 饱和度 H/C 均较高,都可间接反映组分中烷基含量较高。而在 FA_{water} 和 $\text{FA}_{\text{ethanol}}$ 2 个组分中含氧量及 O/C 都较低,说明含氧官能团如烷氧基、羧基和羰基较少,而 $\text{FA}_{\text{pH}4.8}$ 、 $\text{FA}_{\text{pH}7.0}$ 2 个高含量组分(约占总量 60%~85%), H/C 含量较后 3 个组分低,而 O/C 含量较高,说明这 2 组分中含氧元素的成分较多。

表 1 供试土壤中富里酸组分百分含量及其元素组成

Table 1 Percentage and elementary composition of FA fractions in the two paddy soils

土壤及 FA	FA 组分 百分比/%	元素组成/%				H/C	O/C
		C	H	O	N		
SBP 土							
FA		47.84	6.10	42.34	3.72	1.53	0.66
FA _{pH4.8}	47.8±2.9	43.16	5.30	47.81	3.74	1.47	0.83
FA _{pH7.0}	24.9±1.4	47.02	5.39	43.70	3.89	1.38	0.70
FA _{pH11.0}	12.6±1.2	53.18	7.07	36.50	3.26	1.60	0.51
FA _{water}	4.9±0.4	47.29	6.66	42.38	3.67	1.69	0.67
FA _{ethanol}	9.8±0.8	51.67	6.79	37.76	3.78	1.58	0.55
WP 土							
FA		45.00	6.22	44.46	4.31	1.66	0.74
FA _{pH4.8}	39.5±1.6	44.28	5.68	46.27	3.77	1.54	0.78
FA _{pH7.0}	26.7±6.4	46.11	4.63	45.67	3.61	1.20	0.74
FA _{pH11.0}	22.0±4.8	52.32	6.98	37.38	3.32	1.60	0.54
FA _{water}	5.3±0.3	63.48	8.58	22.22	5.71	1.62	0.26
FA _{ethanol}	6.3±0.2	60.12	7.96	28.14	3.79	1.59	0.35

2.1.2 红外光谱特性

2 种土壤中富里酸组分的红外光谱图(图 1)均表征典型的吸收峰,即在 $(3\ 500 \sim 3\ 300)\text{cm}^{-1}$ 出现 O-H 振动峰, $2\ 920\text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 720\text{cm}^{-1}$ 分别表征的脂肪族的 C-H 及 C=O 的伸缩振动,在 $1\ 420\text{cm}^{-1}$ 出现 COO⁻ 的反对称峰^[16],表明两种土壤中的富里酸含有相似的结构,尤其在 $2\ 920\text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 720\text{cm}^{-1}$ 上的吸收峰差异显著。富里酸各组分在 $2\ 920\text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 720\text{cm}^{-1}$ 吸收峰强度随着淋洗次序的增加而增加,表明羧基成分逐渐减少,而 FA_{water} 组分的脂肪碳含量相对前 3 种组分有明显增加。此外, FA_{water} 和 $\text{FA}_{\text{ethanol}}$ 组分在 $(1\ 450 \sim 1\ 380)\text{cm}^{-1}$ 波段出现强吸收峰,表征甲基、亚甲基、异丙基及丁基等官能团^[17-18],进一步证实脂肪族存在。

2.1.3 CPMAS-¹³C NMR 核磁共振

2 种土壤中富里酸及其各组分的魔角旋转 ¹³C

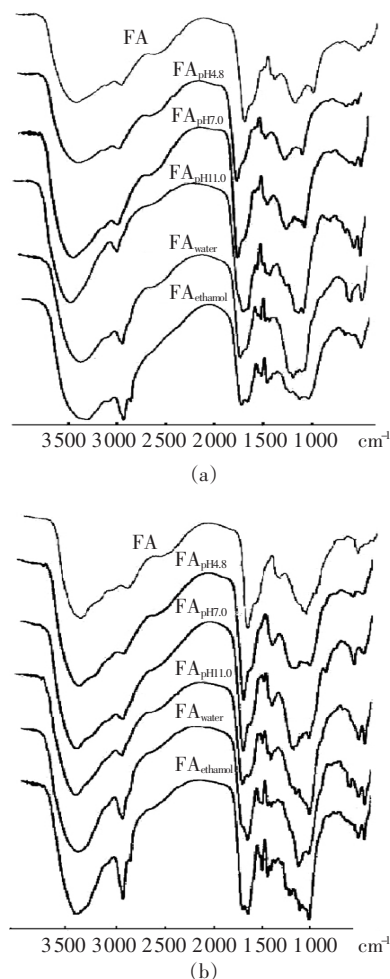


图 1 SBP(a)和 WP(b)土壤中富里酸及其组分的 FT-IR 图
Figure 1 FT-IR spectra of FA and FA fractions from the two soil, SBP soil(a)and WP soil(b)

NMR 核磁共振的 4 种主要化学位移的相对强度见表 2。如表 2 所示,各组分的 ¹³C 信号基本在 $(0 \sim 220) \times 10^{-6}$ 化学位移范围,其中 $(0 \sim 50) \times 10^{-6}$ 、 $(50 \sim 110) \times 10^{-6}$ 区域分别为烷基及烷氧基的出峰区域; $(110 \sim 160) \times 10^{-6}$ 是芳香碳和酚基碳的化学位移段;羧基碳、羰基碳的吸收段主要出现在 $(160 \sim 220) \times 10^{-6}$ 范围内。虽然不同的富里酸组分谱图相似,但是各组分图谱在 $(110 \sim 160) \times 10^{-6}$ 化学位移段差异明显,尤其在 154×10^{-6} 处组分 $\text{FA}_{\text{pH}4.8}$ 的吸收较弱,而组分 $\text{FA}_{\text{pH}11.0}$ 在此化学位移点出现较强的共振峰,这表征组分 $\text{FA}_{\text{pH}4.8}$ 中含酚基官能团较少, $\text{FA}_{\text{pH}11.0}$ 的酚基基团较多,即组分 $\text{FA}_{\text{pH}11.0}$ 中的芳香碳和酚基碳含量高,经梯度淋洗,后分离组分羧基碳含量和羰基碳含量明显低于先分离的组分,而烷基含量呈相反趋势。SBP 土壤组分 $\text{FA}_{\text{pH}11.0}$ 中的芳香碳和酚基碳含量最高,占总量的 35.8%,其他组分中芳香碳和苯酚碳含量变化并不明显。组分 FA_{water} 和

FA_{ethanol} 主要由烷基和烷氧基组成, 分别占总量的 33%~38%和 41%~44%。

表 2 SBP 和 WP 水田中的富里酸及其组分中的 C 的分布占有有机碳的百分数

Table 2 Distribution of carbon in fulvic acid(FA)and FA fractions determined by solid-state CP-MAS ¹³C-NMR spectroscopy

组分	化学位移表征的官能团碳占总有机碳的百分比/%			
	(160~220)×10 ⁻⁶ 羧基及羰基碳	(110~160)×10 ⁻⁶ 芳香碳及酚基碳	(50~110)×10 ⁻⁶ 烷氧基碳	(0~50)×10 ⁻⁶ 烷基碳
SBP 土				
FA	25.1	24.4	23.1	27.4
FA _{pH4.8}	27.0	27.5	22.6	22.8
FA _{pH7.0}	24.1	25.6	21.8	28.5
FA _{pH11.0}	15.5	35.8	17.2	31.5
FA _{water}	16.7	29.5	20.6	33.1
FA _{ethanol}	15.8	18.0	22.2	43.9
WP 土				
FA	24.0	23.1	28.0	24.9
FA _{pH4.8}	27.2	23.9	24.1	24.8
FA _{pH7.0}	21.7	24.8	28.6	24.9
FA _{pH11.0}	20.8	28.5	23.1	27.6
FA _{water}	17.2	18.9	25.5	38.4
FA _{ethanol}	14.9	19.3	23.9	41.8

2.2 富里酸各组分对多环芳烃(芘)的吸附行为

芘在 2 种水稻土中的富里酸及其各组分上的吸附等温线如图 2,并利用线性、Freundlich 方程对吸附等温性进行模拟,其拟合参数列于表 3。从表 3 可以看出,2 种水稻土中的组分 FA_{pH11.0}、FA_{water} 和 FA_{ethanol} 对芘的吸附等温线趋势基本相同 (R 值为 0.91~0.99),呈良好的线性关系,而 2 种土壤中未分组富里酸及各自 FA_{pH4.8} 组分上对芘的吸附线均呈现非线性

表 3 FA 对芘等温吸附拟合参数结果

Table 3 Regression results based on different model for pyrene sorption isotherms on FA fractions from the two paddy soils

组分	lgK _{oc}	Linear 方程	Freundlich 方程		
		R	K _F	N	R ²
SBP 土					
FA	3.44	0.74	1 231	0.54	0.55
FA _{pH4.8}	3.94	0.75	3 901	0.75	0.61
FA _{pH7.0}	3.25	0.81	819	0.50	0.68
FA _{pH11.0}	4.00	0.91*	5 199	0.66	0.87
FA _{water}	5.03✱	0.99**	82 312✱	1.19	0.96
FA _{ethanol}	5.55✱	0.98**	3 097 013✱	1.74	0.95
WP 土					
FA	4.16	0.81	7 844	0.79	0.67
FA _{pH4.8}	3.54	0.65	1 484	0.56	0.50
FA _{pH7.0}	4.10	0.89*	5 938	0.83	0.81
FA _{pH11.0}	4.13	0.92*	7 125	0.58	0.91
FA _{water}	5.01	0.99***	64 899	0.97	0.98
FA _{ethanol}	5.20	0.99***	96 198	0.97	0.98

注:✱该数值 lgK_{oc} 用 linear 模型计算。
✱The value of lgK_{oc} is calculated by linear model.
✕N>1,该值不能用 K_{oc} 计算。
✕N>1,the value can't be calculated by K_{oc}.
* P<0.05, **P<0.025, and *** P<0.001.

(R 值为 0.65~0.81)。此外,比较 2 种水稻土中 FA_{pH7.0} 对芘的吸附,发现 WP 水稻土线性关系较好。

根据表 3,除了 SBP 水稻土中组分 FA_{water} 和 FA_{ethanol} 外(N>1),Freundlich 方程拟合参数均 N<1。芘在 SBP 和 WP 水田土组分上吸附的 Freundlich 指数 N 分别为 0.50~1.74 和 0.56~0.97;分配系数 K_F 分别为 819~3 097 013 及 1 484~96 168。根据 Xing^[13]的解释,指数 N 的值越低,非线性关系越明显,而且 N 和

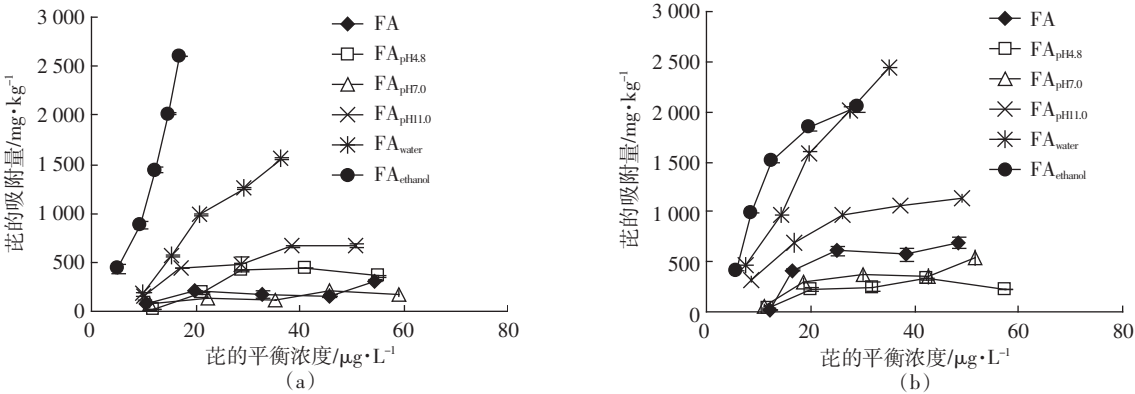


图 2 SBP(a)和 WP(b)土壤中富里酸及其组分的芘吸附曲线(25 °C)

Figure 2 Sorption isotherms of pyrene to the FA fractions from the two soils,SBP soil(a)and WP soil(b)at 25 °C

K_F 的大小也可以反映吸附位的排列情况。数值越小,吸附位点越不均匀^[13,19],各位点对芘的亲合力相差越悬殊。而SBP土FA_{pH7.0}组分和WP水田土FA_{pH4.8}组分中指数 N 和 K_F 值最低,说明这两种组分对芘的吸附为明显的非线性不均匀吸附,对芘吸附亲和力差,易解离。另一方面也说明,通过梯度淋洗分组以后,不同组分间的分子结构发生了巨大变化,同一组分的富里酸分子结构变得相对均匀。

通过比较芘在2种土壤中的富里酸及其组分的吸附行为(表1),组分中的C的分布占有机碳的百分数(图2)和4种官能团与 $\lg K_{oc}$ 值的回归方程及相关系数(图3),可以得出 $\lg K_{oc}$ 值与组分的烷基碳含量呈正相关($R^2=0.693$, $P=0.01$ $n=12$),与羧基、羰基含量呈负相关($R^2=0.6345$, $P=0.01$ $n=12$),与芳香碳、酚基碳及烷氧基碳含量无明显关系,进一步说明,富里酸对芘的吸附作用取决于烷基碳及羧基和羰基碳的含量,即烷基碳对富里酸吸附芘有促进作用,而羧基和羰基碳对富里酸吸附芘有抑制作用。而富里酸对PAHs的吸附作用与胡敏酸的吸附^[20]略有差异,可能是因为含氧官能团起着比结构框架(芳香核)更重要的作用。由于芳香核外围含羧基等极性组分的作用,使得芳香族碳的含量与芘的吸附量间的关系表现不显著。

根据吸附曲线(图2),同一平衡浓度下,两种土壤富里酸FA_{ethanol}和FA_{water}组分吸附多环芳烃(芘)量最大,远远高于FA的吸附量,即两种组分吸附量约为FA吸附量的2~6倍。而组分FA_{ethanol}和FA_{water}(表1)仅占FA总量的5%和10%左右,由此根据各富里酸组分在核磁共振谱的4种主要化学位移的相对强度(表2)推断,可能是由于FA_{ethanol}和FA_{water}组分富集烷基基团(比FA中烷基基团高约2倍)而羰基和羧基基团相对较少(仅为FA的50%左右),造成FA_{ethanol}和FA_{water}的吸附能力强于FA。同理,根据吸附曲线(图2)可知淋洗得到的高含量组分FA_{pH4.8}和FA_{pH7.0}的吸附能力略差于FA,可能是由于这两个组分中富集了羧基和羰基组分造成的。以上证实通过梯度淋洗,可以把富里酸分成不同官能团性质的组分,其中组分中烷基基团对芘与富里酸的吸附行为起着主要作用^[11-13],它的百分含量很大程度上决定吸附量多少,而羧基和羰基百分含量对吸附有抑制效应。

综合以上,芘在富里酸上的吸附可能存在二种机理。其一,烷基含量高的组分(FA_{pH11.0}、FA_{water}和FA_{ethanol})对芘表现为溶解作用,在整个溶解范围内,吸附等温线都是线性;其二,羧基及羰基含量高的组分主要吸附作用,可能由于氢键、配位键及 π 键等化学键作

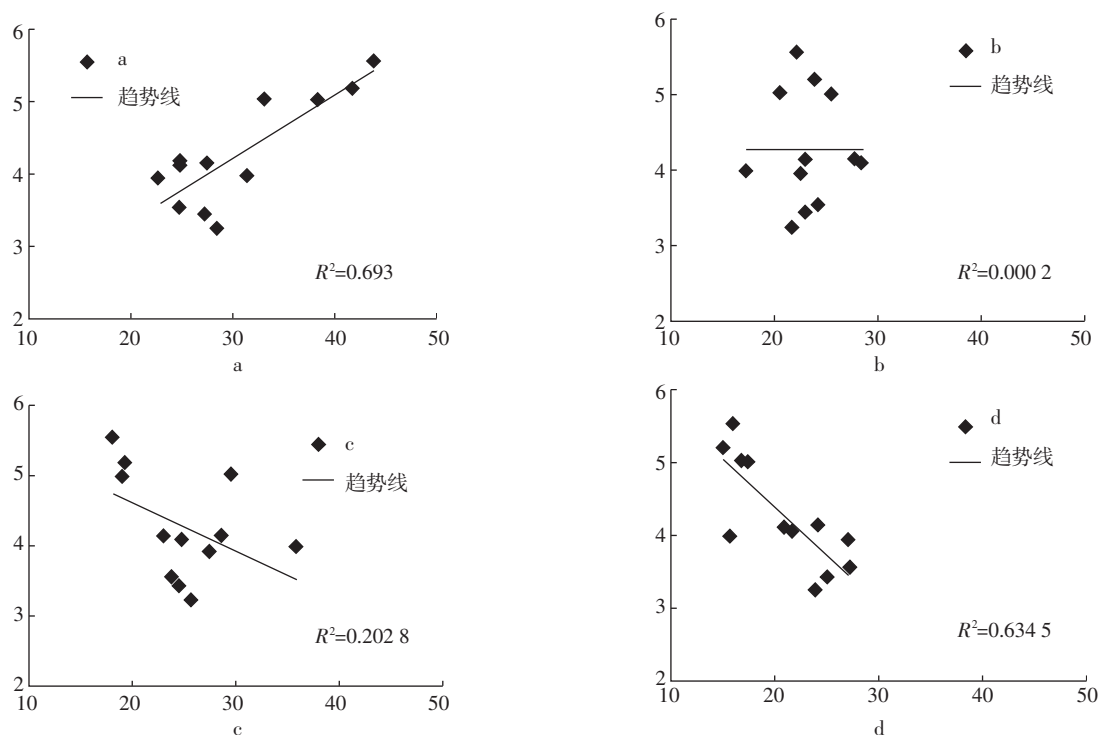


图3 烷基碳(a)、烷氧基碳(b)、芳香碳及酚基碳(c)和羧基碳及羰基碳(d)(X)与 $\lg K_{oc}$ (Y)的回归方程和相关系数(R^2)

Figure 3 Regression equations and correlation coefficients(R^2)of $\lg K_{oc}$ (Y)with O-alkyl C(a), alkyl C(b), carboxyl & carbonyl C(c) and aromatic & phenolic C(d)(X)

用,吸附等温线是非线性。因而碳归一化的分配系数 K_{oc} 受富里酸官能团影响,烷基越高, K_{oc} 越大,吸附线性越好,与 Chefetz^[13]和 Peuravuori^[21]结论一致。

3 结论

用梯度淋洗的分组方法可以获得富碳贫氧组分,且各梯度淋洗组分中烷氧基、羧基和羰基的明显差异对研究富里酸对芘的吸附机理是一种十分有效的方法。根据红外光谱和核磁共振谱图可知:通过 pH4.8、pH7.0 和 pH11.0 通用缓冲液,水及乙醇的淋洗次序,所得组分的羧基碳含量依次增加,烷基碳含量逐渐减少。芘在 SBP 和 WP 两种水田中的富里酸组分 $FA_{pH11.0}$ 、 FA_{water} 和 FA_{ethano} 上的吸附符合线性分配规律,在组分 $FA_{pH4.8}$ 和 $FA_{pH7.0}$ 上的吸附成非线性,并进一步证实了富里酸中的羧基和羰基对芘的吸附有抑制作用,而组分中的烷基却会促进富里酸对芘的吸附。另外,由于各组分芳香基、芘基及烷氧基等基团的含量变化趋势不显著,对吸附的影响难以确定,因而,找出能够将这一些官能团较好分离的方法是十分必要的,这不仅有利于分析富里酸等天然有机质的组成特征及理化性质,而且可以更好地了解天然有机质与有机污染物的作用机理。

参考文献:

- [1] Chiou C T. Reactions and movement of organic chemicals in soils[M]. In Sawhney B L, Brown K. (Eds.) SSSA Spec. Publ. 22. SSSA, Madison, WI, 1989:1-29.
- [2] Guthrie E A, Pfaender F K. Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(4):501-508.
- [3] Cornelissen G, Rigterink H, Ferdinandy M M A, et al. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(7):966-970.
- [4] Jones K C, de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science[J]. *Environ Pollut*, 1999, 100(3):209-221.
- [5] Chefetz B, Tarchitzky J, Deshmukh A P, et al. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66(1):129-141.
- [6] Hayes M H B, Clapp C E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences[J]. *Soil Sci*, 2001, 166(11):723-737.
- [7] Gauthier T D, Seitz W R, Grant C L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{oc} values[J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21(3):243-248.
- [8] Chin Y P, Aiken G R, Danielsen K M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(6):1630-1635.
- [9] Kile D E, Chiou C T, Zhou H, et al. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(5):1401-1406.
- [10] 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(2):264-269.
- [11] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(12):3341-3347.
- [12] Chefetz B, Deshmukh A P, Hatcher P G. Pyrene sorption by natural organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(14):2925-2930.
- [13] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. *Environm Pollution*, 2001, 111(2):303-309.
- [14] Dai J Y, Ran W, Xing B S, et al. Characterization of fulvic acid fractions obtained by sequential extractions with pH buffers, water, and ethanol from paddy soils[J]. *Geoderma*, 2006, 135:284-295.
- [15] Swift R S, Sparks D L, Bartels J M. Methods of soil analysis: part 3, chemical methods[M]. Bigham J M. Eds. Soil Sci Soc A, Madison, WI, 1996:1018-1020.
- [16] Christl I, Knicker H, Kögel-Knabner I, et al. Chemical heterogeneity of humic substances: characterization of size fractions obtained by hollow-fibre ultrafiltration[J]. *Europ J Soil Sci*, 2000, 51(4):617-626.
- [17] Lubal P, Siroky D, Fetsch D, et al. The acidobasic and complexation properties of humic acids: study of complexation of czech humic acids with metal ions[J]. *Talanta*, 1998, 47(2):401-412.
- [18] Landgraf M D, da Silva, S C, Rezende M O D. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost[J]. *Anal Chim Acta*, 1998, 368(2):155-164.
- [19] Weber Jr W J, Mc Ginley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(10):1955-1962.
- [20] 秦淑萍, 代静玉, 周江敏. 不同利用方式下黄泥土中胡敏酸对芘的吸附特性初探[J]. 土壤通报, 2004, 35(6):731-734.
QIN Shu-ping, DAI Jing-yu, ZHOU Jiang-min. A preliminary investigation into the Pyrene sorption by HAs extracted from different use-types of Huangnitu[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(6):731-734.
- [21] Peuravuori J. Binding of pyrene on lake aquatic humic matter: the role of structural descriptors[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429(1):75-89.