纳米二氧化钛负载腐植酸对菲的吸附行为

李燕捷1,马天行1,郭学涛1,杨 琛1,2*,党 志13

(1.华南理工大学环境与能源学院,广州 510006;2.华南理工大学广东省大气环境与污染控制重点实验室,广州 510006;3.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)

摘 要:为了研究腐植酸存在条件下纳米二氧化钛对水体污染物迁移的影响,提取两种代表性腐植酸(泥炭腐植酸和底泥腐植酸),研究了腐植酸存在条件下菲在纳米二氧化钛上的吸附行为。吸附实验采用批量平衡振荡法,考察吸附动力学、菲初始浓度以及环境因素(pH 值和离子强度)对吸附的影响。结果表明:腐植酸负载到纳米二氧化钛的表面后,使纳米二氧化钛对菲的吸附能力显著提高,纳米二氧化钛对菲的吸附系数为 6.71 L·kg⁻¹,负载这两种腐植酸后吸附系数分别为 715、348 L·kg⁻¹,并且芳香碳含量高的腐植酸对吸附容量的增量效果明显高于脂肪碳含量高的腐植酸;负载腐植酸后对菲的吸附速率明显加快,吸附平衡时间由 168 h 减为 48 h,并且吸附动力学符合二级动力学模型。体系的 pH 值和离子强度变化均能影响菲的吸附,可能与不同 pH 值和离子强度下附着在纳米二氧化钛表面的腐植酸结构不同有关;芳香碳含量高的腐植酸对吸附的影响作用更容易随 pH 值和离子强度的变化而改变,可能与其在不同条件下的结构变化有关。因此,在评价纳米二氧化钛的环境效应时,腐植酸以及环境因素的影响不容忽视。 关键词:纳米二氧化钛;腐植酸;菲;吸附

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)10-2247-07 doi:10.11654/jaes.2014.11.025

Sorption of Phenanthrene on Nano-TiO₂ Coated with Humic Acid

LI Yan-jie¹, MA Tian-xing¹, GUO Xue-tao¹, YANG Chen^{1,2*}, DANG Zhi^{1,3}

(1.College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3.Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangdong, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Nano–TiO₂ has strong adsorption of pollutants. Humic acid(HA) is a natural organic substance and also influences the environmental fates of pollutants. A bath adsorption experiment was conducted to study the sorption of phenanthrene on nano–TiO₂ as influenced by initial concentrations of phenanthrene, pH values and ionic strength under the presence of peat HA and sediment HA. The sorption kinetics of phenanthrene was also investigated. The K_d value of nano–TiO₂ was 6.71 L·kg⁻¹, while that of nano–TiO₂ coated with peat and sediment HA was 715 L·kg⁻¹ and 348 L·kg⁻¹, respectively, indicating that HA coating enhanced the sorption of phenanthrene on nano–TiO₂. The increment of sorption by aromatic–rich HA was significantly greater than that by aliphatic–rich HA. The equilibrium time decreased to 48 h from 168 h under the presence of HA, implying a quicker equilibrium of phenanthrene sorption on nano–TiO₂ coated with HA. The kinetics of phenanthrene sorption followed the pseudo second–order rate equation. Both pH and ionic strength had greater influence on phenanthrene sorption by nano–TiO₂ coated with aromatic–rich HA than with aliphatic–rich HA. Therefore, the influence of humic acid and environmental factors should not be ignored when evaluating the environmental impacts of nano–TiO₂.

Keywords: humic acid; titanium dioxide; sorption; phenanthrene

纳米二氧化钛因具有很高的化学和热稳定性、亲 水性及光催化等特性而被广泛应用在各行各业¹¹。大 量的纳米二氧化钛在生产、储备、运输、使用及废弃的 过程中,可经多种渠道进入水环境中。纳米颗粒的比 表面积大,对污染物表现出较强的吸附能力^[2-4],可对 污染物在水环境中的迁移转化产生影响。水体中还广 泛存在一种天然有机大分子物质——腐植酸(HA), 可对有机物和无机物在环境中的分布、迁移、转化和 归宿行为等产生非常重要的影响^[5-7]。当纳米二氧化钛

收稿日期:2014-03-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41072268);广州市珠江科技 新星项目(2011J2200060)

作者简介:李燕捷(1988—),男,硕士研究生,研究方向为纳米颗粒的 环境行为。E-mail:jason359359@gmail.com

^{*}通信作者:杨 琛 E-mail:cyanggz@scut.edu.cn

进入水体,腐植酸可附着在纳米二氧化钛表面,对污 染物在其表面的吸附行为造成影响。有研究^[8-9]表明, 负载腐植酸后纳米颗粒对有机污染物的吸附能力将 显著增强,从而影响有机污染物在环境中的迁移与转 化。目前,关于负载腐植酸的纳米颗粒的吸附行为的 研究主要集中于不同种类的纳米材料和不同类型的 污染物。然而,在实际环境水体中,腐植酸的结构组成 和性质随其来源母质的不同而存在较大差异,这种异 质性是否影响污染物在纳米二氧化钛表面的吸附行 为以及是否会随水环境条件的变化而发生改变尚不 清楚。本研究通过提取两种不同来源的腐植酸,考察 其结构组成以及水环境因素对菲在纳米二氧化钛上 吸附行为的影响,为正确评估纳米颗粒的环境风险提 供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本实验所用纳米二氧化钛(40 nm,锐钛型)购自 阿拉丁公司,纯度>99%。腐植酸分别提取自泥炭和珠 江底泥,提取方法参照国际腐殖质协会推荐的标准方 法^[10]。腐植酸的结构组成通过瑞士 Bruker 公司的 Avance AV 400 ¹³C 核磁共振仪进行测定。菲(纯度> 95%)购自美国 Sigma 公司,其他化学试剂如硝酸钾 等均为分析纯,购自国药集团药业股份有限公司(上 海)。实验所用超纯水为 Milli-Q 超纯水仪制备。

纳米二氧化钛-腐植酸负载颗粒的制备[®]:配制质 量浓度为1g·L⁻¹的腐植酸溶液,向溶液中加入纳 米二氧化钛,避光恒温振荡(25℃±1℃,150 r·min⁻¹) 2d后,离心分离。沉淀用去离子水洗涤至上清液无 色,真空冷冻干燥,研磨后避光保存备用。

1.2 吸附实验

吸附实验采用批量平衡振荡法。依据预实验结 果,按预计达到表观吸附平衡时吸附量为40%~60%, 称取适量吸附剂(0.01~0.05 g)于玻璃离心管中,然后 加入一系列初始浓度范围为25~400 μ g·L⁻¹的菲溶 液,离子强度(KNO₃)设为0.01 mol·L⁻¹,溶液 pH 值为 6.5,超声处理15 min,于(25±1)℃,150 r·min⁻¹的条件 下振荡7d,4000 r·min⁻¹速度下离心30 min,将上清 液转移到棕色色谱瓶中待分析。每个样品做3个平 行,并设置空白样品对照。吸附动力学实验菲溶液的 初始浓度为100 μ g·L⁻¹,在设定时间点取样分析。离 子强度影响实验设置菲浓度为100 μ g·L⁻¹,用 KNO₃ 将体系离子强度分别调节至0、0.005、0.01、0.03、 0.05、0.07、0.1 mol·L⁻¹, pH 值设为 6.5; pH 值影响实验 设置菲的初始浓度为 100 μg·L⁻¹, 用 HNO₃ 或者 KOH 调节体系 pH 值为 3、4、5、6、7,离子强度设为 0.01 mol·L⁻¹。

1.3 菲的检测

液相中菲的浓度采用高效液相色谱仪(Agilent 1200, USA)配 Luna C18(2)型色谱柱(250×4.6 mm,5 μm)进行检测,色谱分析具体条件为:流动相乙腈:水=90:10,流速 1.0 mL·min⁻¹,进样量 100 μL;荧光检测器的激发波长为 237 nm,发射波长为 385 nm。

1.4 吸附模型

吸附剂的单位吸附量计算公式如下:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \tag{1}$$

式中: C_0 为液相中的初始浓度,mg·L⁻¹; C_e 为平衡时 在液相中的浓度,mg·L⁻¹;V为溶液体积,L;m为吸 附剂的质量,g。

吸附动力学分别用拉格朗日一级动力学方程、拉格朗日二级动力学方程和颗粒间扩散模型进行拟合, 其表达式分别如公式(2)、(3)和(4)^[11]所示:

$$\lg(q_e - q_i) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$$
(2)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

$$q_t = k_{ii} t^{1/2} + I \tag{4}$$

式中: $q_e = q_t$ 分别为饱和吸附量和 t 时的吸附量, $\mu g \cdot g^{-1}; k_1$ 为一级吸附反应速率常数, $h^{-1}; k_2$ 为二级吸 附速率反应常数, $g \cdot h^{-1} \cdot \mu g^{-1}; k_{id}$ 为颗粒间扩散速率常 数, $\mu g \cdot g^{-1} \cdot h^{-\frac{1}{2}}; I$ 为与边界层厚度有关的常数。

吸附等温线分别用 Henry 模型和 Freundlich 模型^[12]对数据进行拟合:

Henry 模型
$$q_e = K_d \times C_e$$
 (5)

Freundlich 模型
$$q_e = K_f \times C_e^n$$
 (6)

式中: q_e 为达到吸附平衡时固相上的浓度, $\mu g \cdot g^{-1}$; K_d 为吸附分配系数, $L \cdot k g^{-1}$; K_f 为吸附容量系数,($\mu g \cdot g^{-1}$)·($m g \cdot L^{-1}$)⁻ⁿ;n为吸附的非线性因子,无量纲,表征吸附的非线性程度。

2 结果与讨论

2.1 负载腐植酸的纳米二氧化钛的表征

用比表面积分析仪(Micromeritics, ASAP2020M, 美国)测得纳米二氧化钛的比表面积为 103 m²·g⁻¹,负 载泥炭腐植酸和底泥腐植酸的纳米二氧化钛颗粒比 表面积分别为 99、102 m²·g⁻¹。负载前后颗粒的平均粒

农业环境科学学报 第 33 卷第 11 期

径用透射电子显微镜(TEM, JEM-2010HR, 日本电子 株式会社)测得均为 40 nm 左右。这些结果说明, 纳 米二氧化钛负载腐植酸前后物理特性基本没有变 化。通过红外光谱证明腐植酸负载在纳米二氧化钛 表面主要通过腐植酸的酚羟基与纳米二氧化钛之间 的作用^[13]。

2.2 腐植酸的结构组成

两种腐植酸样品的固体 ¹³C 核磁共振各共振峰 相对百分含量分析见表1。根据结构的不同可以将核 磁共振峰划分为六个带^[4]:脂肪碳(0~50 ppm)、含氧 脂肪碳(50~100 ppm)、芳香碳(110~143 ppm)、含氧芳 香碳(143~158 ppm)、羧酸碳(158~190 ppm)、羰基碳 (190~220 ppm)。两种腐植酸虽然具有相似的结构,但 是不同结构的含量具有较大差异并具有各自独特的 结构特征,这可能主要归因于其生物来源和形成环境 不同[15]。两种腐植酸之间的结构差异主要表现在脂肪 碳和芳香碳含量的差异。腐植酸的芳香度可以通过计 算(110~158 ppm)/(0~158 ppm)面积比来表征。结果 如表1所示,泥炭腐植酸的芳香碳含量较高,脂肪碳 含量较低,而底泥腐植酸的脂肪碳含量较高,芳香碳 含量较低。这意味着泥炭腐植酸比底泥腐植酸具有更 强的芳香性,可能使纳米二氧化钛对菲表现出更强的 亲合力[16]。

2.3 吸附动力学

菲在纳米二氧化钛负载腐植酸前后的吸附动力 学曲线如图 1a 和图 1b 所示。菲在纳米二氧化钛上 168 h 可达到表观吸附平衡,而菲在两种负载腐植酸 的纳米二氧化钛上则仅需要 48 h 便能达到表观吸附 平衡,这说明负载腐植酸后吸附速率明显增强。菲在 纳米二氧化钛负载腐植酸前后的吸附数据用拉格朗 日一级动力学方程和拉格朗日二级动力学方程进行 拟合,拟合参数见表 2。结果表明,菲在纳米二氧化钛 负载腐植酸前后的吸附过程均符合二级动力学模 型,且具有很好的线性关系(*R*²>0.995)。这说明吸 附可能存在多种吸附过程,如外部液膜扩散、吸附和 内部颗粒扩散等^[17],并且吸附过程可能涉及化学吸附 作用^[18]。为了进一步研究纳米二氧化钛及负载腐植酸 后对菲的吸附动力学过程,用颗粒间扩散模型对吸附



Figure 1 Kinetic curves of phenanthrene sorption on nano– TiO_2 alone(a) and coated with HA(b) and fitting of intraparticle diffusion model to kinetic data(c)

表 2 菲在纳米二氧化钛负载腐植酸前后的吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of phenanthrene sorption on nano $-TiO_2$ alone and coated with HA

项目 -	一级动力	力学方程	二级动力学方程	
	k_1/h^{-1}	R^2	$k_2/\mathrm{g} \cdot \mathrm{h}^{-1} \cdot \mu \mathrm{g}^{-1}$	R^2
纳米二氧化钛	0.025 3	0.883	0.208	0.993
负载泥炭腐植酸后	0.002 33	0.797	0.439	0.999
负载底泥腐植酸后	0.006 91	0.350	0.300	0.999

表 1 腐植酸固体 ¹³C 核磁共振各共振峰相对百分含量(%)

Table 1 Relative percentages of $^{\rm 13}\!{\rm C}$ NRM spectra peaks in solid–state of two HAs

样品	0~50 ppm	50~110 ppm	110~143 ppm	143~158 ppm	158~190 ppm	190~220 ppm	芳香性
泥炭 HA	7.16	5.16	68.7	4.66	9.03	5.30	85.6
底泥 HA	33.2	16.4	22.8	3.18	19.9	4.50	34.4

动力学进行了拟合,如图 1c 所示。若图呈线性关系,则吸附过程仅被颗粒间扩散控制,否则吸附由 2 个或 多个步骤控制。从图 1c 可以看出,纳米二氧化钛对菲 的吸附数据的拟合均有较好的相关性(*R*²=0.973),说 明颗粒间扩散可能是吸附的主要控制步骤之一^[19]。而 两种负载了腐植酸的纳米二氧化钛对菲的吸附数据 的拟合呈现一定的非线性(*R*²分别为0.504 和 0.669), 说明吸附由 2 个或多个步骤控制,如膜扩散、颗粒间 扩散和溶质在表面的吸附^[11]。

纳米二氧化钛和负载腐植酸后对菲的吸附量随 时间呈规律性变化。在纳米二氧化钛上的吸附,开始 为初始快速吸附阶段(0~1h),纳米二氧化钛对菲的 吸附量短时间内就达到饱和吸附量的40%以上;随 后为慢吸附阶段(1~168 h),吸附量随时间缓慢上升。 这种现象可用双速率模型解释^[20]。迅速扩散是菲分子 先附着在纳米颗粒表面,随后向纳米颗粒内大孔径 中扩散,再由大孔径向小孔径扩散,阻力变大,因此 吸附变得缓慢。两种负载了腐植酸的纳米二氧化钛 对菲的吸附量都是在1h达到最高,然后迅速下降, 再慢慢上升后趋于平衡。这种现象可能是由于在吸 附开始阶段,腐植酸对菲的高亲和力使菲迅速扩散 到复合物表面,其主要吸附作用是分配作用[21]。菲扩 散到腐植酸表面时,腐植酸表面存在的亲水基团与 菲产生排斥作用[21],从而吸附量减小,随后菲向腐植 酸分子间扩散,菲吸附缓慢上升,最后趋于稳定。余 贵芬等四研究腐植酸对汞的吸附动力学研究时同样 出现汞吸附量随时间先增大后减少的现象。这部分 数据表明, 腐植酸能够加快纳米材料对有机污染物 的吸附,从而改变污染物在水环境中的迁移与转化, 进而影响其在环境中的风险。

2.4 吸附等温线

负载腐植酸前后纳米二氧化钛对菲的吸附等温 线如图 2 所示。从图中可以看出,负载腐植酸后纳米 二氧化钛对菲的吸附作用明显增强,吸附等温线用 Henry 模型和 Freundlich 模型进行拟合,拟合参数见 表 3。纳米二氧化钛对菲的吸附等温线能够用线性模 型较好地拟合,说明纳米二氧化钛对菲的吸附等温线 表现出线性,与前人研究一致。前人研究高岭石等无 机矿物质对菲的吸附表现为线性吸附^[9,23],意味着菲 这种疏水有机物的吸附位点可能不在矿物表面而在 外部水层,不能与矿物表面形成离子-离子或者离 子-偶极子相互作用^[24],使得其吸附过程表现为线性 分配。负载腐植酸后的吸附数据用线性模型和 Fre-



图 2 纳米二氧化钛及负载腐植酸后对菲的吸附等温线 Figure 2 Isotherms of phenanthrene sorption on nano-TiO₂ alone and coated with HA

表 3 吸附等温线拟合参数

Table 3 Parameters for sorption isotherms

项目	Henry model			Freundlich model	
	$K_{\rm d}/{ m L}\cdot{ m kg}^{-1}$	R^2	n	$\overline{K_{\mathrm{f}}/\mu\mathrm{g}\cdot\mathrm{g}^{-1}\cdot(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})^{-n}}$	R^2
纳米二氧化钛	6.71	0.920	0.554	79.8	0.728
负载泥炭腐植酸后	715	0.994	0.785	2020	0.993
负载底泥腐植酸后	348	0.994	1.17	157	0.992

undlich 模型都能较好地拟合,线性相关系数均在 0.99 以上。显然腐植酸的存在改变了纳米二氧化钛对 菲的吸附机理,纳米二氧化钛表面的腐植酸可能为菲 的吸附提供了更多的疏水性结合位点¹⁹,吸附主要发 生在纳米二氧化钛表面的腐植酸上。腐植酸分子中的 羧基、酚羟基等官能团所产生的范德华力和氢键架桥 作用促进吸附。

由表3可知,纳米二氧化钛、负载泥炭腐植酸后 和负载底泥腐植酸后的 K_d 值分别为 6.71、715、348 L·kg⁻¹,与前人研究纳米二氧化钛以及负载腐植酸后 吸附多环芳烃的 K_d值的范围相近。Wang 等¹⁹报道纳 米材料对芘的吸附系数 K_d 值范围为 26~63 L·kg⁻¹,纳 米材料负载腐植酸后的吸附系数 K_d 值范围为 226~ 1530 L·kg⁻¹。负载泥炭腐植酸后纳米二氧化钛的吸附 系数 K_d和 K_f值均明显大于负载底泥腐植酸后的 K_d 和 K_f值,表明负载泥炭腐植酸后纳米二氧化钛对菲 的吸附能力更强。这一差异可能与两种腐植酸之间 的物理化学性质有关:一方面,芳香性结构的腐植酸 对疏水性有机物有更强的亲和力[25-26];另一方面,腐 植酸中含有较多的羧基、酚羟基等官能团,它们能够 与氧化物表面紧密结合四。纳米二氧化钛主要与腐植 酸的酚羟基发生络合作用¹⁸,使得纳米二氧化钛表面 结合较多的芳香碳结构的有机质,而根据"相似相容"

原理,这种非极性有机质对菲等非极性有机物有很强的亲和力。腐植酸(特别是芳香碳含量高的腐植酸)可以显著增强纳米二氧化钛对菲的吸附,从而增大菲在水中的迁移能力,减小菲的生物可利用性,增加菲的环境风险。

2.5 pH 值的影响

不同 pH 值对负载腐植酸后的纳米二氧化钛吸 附菲的影响如图 3 所示。当 pH 值由 3 增加到 7 时, 两种负载腐植酸的纳米二氧化钛的吸附分配系数 K_d 值都先减小后增大。HA 是带有负电荷的聚合物,其 所含有的羧基、羟基以及磺酸基等官能团会随着 pH 值的不同而改变其存在状态。K。值的变化表明,随 pH 值的变化,负载到纳米二氧化钛表面的腐植酸结 构也发生了改变。当 pH=3 时,负载在纳米二氧化钛 表面的 HA 可能被质子化而产生静电斥力,使复合物 能够均匀分散。随着 pH 值的增大, HA 的质子化变弱 而容易发生团聚,造成了疏水基团和亲水基团空间上 的接近,从而减小菲在复合物上的结合位点[28]。同时, 紧密结合在纳米二氧化钛表面上的 HA 的构型从卷 曲结构变化为伸展的链状结构,HA的极性也逐渐增 大,对菲的结合减弱^[29]。当 pH 值上升到 7 时,吸附系 数 K_d值明显增大。这可能是因为 HA 在 pH=7 的条件 下最容易形成"假胶束"结构[28],而假胶束是疏水性有 机物的有利结合体,从而 pH=7 时 $K_{\rm d}$ 值增大。李文慧 等[29]利用原子力显微镜对 pH=4 和 pH=7 条件下的 HA 构型进行了扫描,结果显示,在 pH=4 时 HA 呈现 出聚集结合的状态,而在 pH=7 时,HA 分布比较均 匀。通过对比可以看出,随 pH 值的变化,负载泥炭腐 植酸后的 K_d 值的变化比负载底泥腐植酸后的 K_d 值 的变化更显著,这可能是由于芳香碳腐植酸的构型较 紧密,而脂肪碳腐植酸的构型较疏松^[30]。当pH值升高



图 3 pH 值对负载腐植酸的纳米二氧化钛吸附菲的影响 Figure 3 Effects of pH on phenanthrene sorption on nano-TiO₂ coated with HA

时, 芳香碳腐植酸的结构容易变化为伸展的链状结构, 进而影响菲的吸附, 而脂肪碳腐植酸的结构变化可能随 pH 值的变化较小。

2.6 离子强度的影响

不同离子强度溶液下,负载腐植酸的纳米二氧 化钛对菲的吸附情况见图 4。当离子强度由 0 增加 到0.1 mol·L⁻¹时,菲在复合物上的吸附容量 K_a 值先 增大后减小。在中性或者更高的 pH 值下,腐植酸的 基团带负电而产生静电斥力作用,一定量 K⁺的加入 可以中和腐植酸上的负电荷,从而降低腐植酸分子 间的静电排斥使腐植酸卷曲变小到一定程度发生团 聚,不仅促进吸附能力较强的腐植酸聚集体的形 成,还能促进腐殖质的胶束化和腐殖质与纳米二氧 化钛的反应,进而加大吸附剂对吸附质的吸附[31-32]。 但是随着 K*离子的增加, 腐植酸继续团聚形成絮凝 或沉淀[32-33],同时负载颗粒的双电层被压缩,颗粒产生 一定的团聚,减少了颗粒的分散度^[13],从而减少菲的 有效吸附位点。同样,随着离子强度的变化,负载泥 炭腐植酸后的 K_d值的变化比负载底泥腐植酸后的 K_d 值的变化显著,说明芳香碳腐植酸的有效吸附位点 更容易受离子强度的影响。这可能与负载腐植酸影 响纳米二氧化钛颗粒在水中的稳定性有关。吴其圣等 13曾报道,负载在纳米二氧化钛表面的腐植酸能增加 水中纳米颗粒之间的空间位阻, 使纳米颗粒更稳定。 同时,泥炭腐植酸对纳米二氧化钛稳定性的促进作用 比底泥腐植酸强。因此,当 pH 值和离子强度变化 时,纳米颗粒的分散程度也会随之改变,从而改变其 有效吸附位点的数量。而泥炭腐植酸对纳米二氧化钛 稳定性的促进作用可能会随 pH 值和离子强度变化 而发生更显著的变化,造成纳米颗粒的吸附能力变化 更大。



图 4 离子强度对负载腐植酸的纳米二氧化钛吸附菲的影响 Figure 4 Effects of ionic strengths on phenanthrene sorption on nano-TiO₂ coated with HA

3 结论

腐植酸负载到纳米二氧化钛表面后对菲的吸附 更容易达到吸附平衡,同时对菲的吸附能力显著提 高,且芳香碳含量高的腐植酸对菲的吸附容量的增量 效应明显高于脂肪碳含量高的腐植酸。负载在纳米二 氧化钛表面的腐植酸的结构会随 pH 值、离子强度的 变化而变化,影响对菲的有效吸附位点,从而使复合 物对菲的吸附系数随 pH 值和离子强度的变化而变 化。芳香碳含量高的腐植酸负载到纳米二氧化钛后, 其吸附系数受 pH 值和离子强度的影响更显著,说明 芳香碳腐植酸的有效吸附位点更容易受 pH 值和离 子强度的影响。可见,腐植酸对纳米二氧化钛的吸附 性能有显著影响,进而影响污染物在环境中的迁移和 转化,因此在评价其环境风险时,应考虑环境因素的 影响。

参考文献:

- [1] 郭树梁. 纳米二氧化钛的性能研究及其在环保领域的应用[J]. 广西 纺织科技, 2010, 39(3):31-33
 GUO Shu-liang. Characteristics of nano titanium dioxide and its application in environmental protection[J]. *Guangxi Textile Science and Technology*, 2010, 39(3):31-33.
- [2] Pena M, Meng X, Korfiatis G P, et al. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(4):1257-1262.
- [3] 肖亚兵, 钱沙华, 黄淦泉, 等. 纳米二氧化钛对砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)吸附性能的研究[J]. 分析科学学报, 2003, 19(2): 172–174. XIAO Ya-bing, QIAN Sha-hua, HUANG Gan-quan, et al. Adsorption properties of nanometer-size TiO₂ for As(Ⅲ) and As(Ⅴ)[J]. Journal of Analytical Science, 2003, 19(2): 172–174.
- [4] 宋晨怡, 胡霞林, 尹大强. 四环素在光催化剂 TiO₂上的吸附研究[J].
 环境化学, 2011, 30(7):1291-1296.
 SONG Chen-yi, HU Xia-lin, YIN Da-qiang. Adsorption of tetracycline

TiO₂ photocatalyst[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(7):1291–1296.

- [5] Stevenson F J. Humus chemistry: Genesis, composition, reactions [M]. John Wiley & Sons, 1994.
- [6] Chen K L, Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene(C₆₀) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309 (1):126–134.
- [7] 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.
- [8] Yang K, Xing B. Sorption of phenanthrene by humic acid-coated nanosized TiO₂ and ZnO[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43

农业环境科学学报 第 33 卷第 11 期

(6):1845-1851.

- [9] Wang X, Lu J, Xu M, et al. Sorption of pyrene by regular and nanoscaled metal oxide particles: Influence of adsorbed organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19):7267–7272.
- [10] Swift R S. Organic matter characterization[J]. Methods of Soil Analysis Part 3-Chemical Methods, 1996, 1011–1069.
- [11] Ünlü N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2):272–280.
- [12] 余志扬,岳 玲,汪海燕,等. [A 环-U-⁴C] 丙酯草醚在土壤中的吸附与解吸特性研究[J]. 核农学报, 2008, 22(3): 324-328.
 YU Zhi-yang, YUE Ling, WANG Hai-yan, et al. Sorption and desorption of [A ring-U-¹⁴C] ZJ0273 in soils[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2008, 22(3): 324-328.
- [13] 吴其圣,杨 琛,胡秀敏,等.环境因素对纳米二氧化钛颗粒在水体 中沉降性能的影响[J].环境科学学报,2012,32(7):1596-1603.
 WU Qi-sheng, YANG Chen, HU Xiu-min, et al. Influences of environmental factors on aggregation of titanium dioxide nanoparticles[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(7):1596-1603.
- [14] Kang S, Amarasiriwardena D, Veneman P, et al. Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in western Massachusetts[J]. *Soil Science*, 2003, 168(12):880–887.
- [15] Lu X, Hanna J, Johnson W. Source indicators of humic substances: An elemental composition, solid state ¹³C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(7):1019–1033.
- [16] De Paolis F, Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material [J]. *Chemosphere*, 1997, 34(8):1693–1704.
- [17] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 278(1):18–25.
- [18] Ho Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods[J]. Water research, 2006, 40(1):119–125.
- [19] 吴应琴,周 敏,马明广,等.不溶性腐植酸吸附对硝基苯胺的动力 学研究[J].水处理技术,2007,33(2):14-17.
 WU Ying-qin, ZHOU Min, MA Ming-guang, et al. Adsorption kinetics of *P*-Nitraoniline on the insolubilized humic acid[J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(2):14-17.
 [20] 李朝丽,周立祥.黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力
- 学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5):1406-1411. LI Chao-li, ZHOU Li-xiang. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto particle-sized fractions of yellow brown soil[J]. Environmental Science, 2008, 29(5):1406-1411.
- [21] 周岩梅,张 琼,汤鸿霄.多环芳烃类有机物在腐植酸上的吸附行为研究[J].环境科学学报,2010,30(8):1564–1571.
 ZHOU Yan-mei, ZHANG Qiong, TANG Hong-xiao. Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons onto humic acid particulates[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(8):1564–1571
- [22] 余贵芬, 青长乐, 牟树森, 等. 汞在腐植酸上的吸附与解吸特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5):601-606.

2014 年 11 月 李燕捷,等:纳米二氧化钛负载腐植酸对菲的吸附行为

YU Gui-fen, QING Chang-le, MOU Shu-sen, et al. Characteristics of mercury adsorption and desorption on humic acids[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(5):601-606.

- [23] Huang W, Schlautman M A, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains[J]. *Environmental Science & Tech*nology, 1996, 30(10):2993–3000.
- [24] Mader B T, Uwe–Goss K, Eisenreich S J. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(4):1079–1086.
- [25] Perminova I V, Grechishcheva N Y, Petrosyan V S. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons; Relevance of molecular descriptors[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(21);3781-3787.
- [26] Ahmad R, Kookana R S, Alston A M, et al. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides:1. Relationships with carbon chemistry as determined by ¹³C CPMAS NMR spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(5):878-884.
- [27] Davis J A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/ water interface[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(11): 2381-2393.
- [28] 李毓骐,朱亚先,鹿贞彬,等.荧光极性探针在腐植酸和芘相互作用研究中的应用[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2007,46(1):59-62.

LI Yu-qi, ZHU Ya-xian, LU Zhen-bin, et al. Study on the interaction

between humic acid and pyreneby polarity probe[J]. Journal of Xiamen University(Natural Science), 2007, 46(1):59-62

- [29] 李文慧,李爱民,王学军. pH 值和离子强度对胡敏酸与芘之间相互作用的影响[J]. 环境化学, 2009, 28(5):636-639.
 LI Wen-hui, LI Ai-min, WANG Xue-jun. Effects of pH values and ionic strengths on bindings between humic acid and pyrene[J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(5):636-639.
- [30] Cuypers C, Grotenhuis T, Nierop K G, et al. Amorphous and condensed organic matter domains: The effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter[J]. *Chemosphere*, 2002, 48 (9):919–931.
- [31] Lee C L, Kuo L J, Wang H L, et al. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: Three-stage variation model[J]. *Water Research*, 2003, 37(17):4250-4258.
- [32] 罗雪梅, 刘昌明. 离子强度对土壤与沉积物吸附多环芳烃的影响研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5):983-987.
 LUO Xue-mei, LIU Chang-ming. Effects of Ca²⁺ ionic strength on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) on soils and sediments in Yellow River Delta[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5): 983-987.
- [33] 龙石红,邓 斌.不同分散剂对二氧化钛颗粒分散稳定性的影响[J]. 渝西学院学报(自然科学版),2003,2(4):12-14.
 LONG Shi-hong, DENG Bin. Influence of different dispersants on dispersion stabilities of TiO₂ powders in water[J]. Journal of Western Chong-qing University(Nature Sciences Edition), 2003, 2(4):12-14.