

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

PM _{2.5} 浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例	吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)
北京地区近35年大气污染扩散条件变化	郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)
北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响	韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)
北京山谷风环流特征分析及其对PM _{2.5} 浓度的影响	董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)
北京市建筑施工扬尘排放特征	薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)
生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征	吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)
广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O ₃ 与SOA的生成潜势	邹宇,邓雪娇,李菲,殷长泰(2246)
南京北郊大气臭氧周末效应特征分析	王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)
亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降	王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)
宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性	王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青曜,米持真一,吕森林(2273)
垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估	杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)
重庆市新型干法水泥厂汞排放特征	张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)
轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性	王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)
不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性	楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)
西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义	许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)
基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程	韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)
三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较	姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)
滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征	王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)
香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算	罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)
大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价	张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)
海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成	齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)
两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用	王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)
高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验	金建荣,李田,时珍宝(2379)
稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚	张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)
超声、紫外增强H ₂ O ₂ /KI降解磺胺甲基嘧啶	魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)
不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比	姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)
铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果	郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)
组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析	张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)
温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响	张玲,彭党聪,常蝶(2429)
海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性	冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)
不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析	周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)
磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响	周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)
碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制	秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)
外源Ca ²⁺ 对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响	任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)
膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析	张崇森,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)
反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析	谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)
硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制	李欢,王磊,王亚楠(2496)
关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征	乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李鑫(2502)
基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析	陈秀端,卢新卫(2513)
基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例	佟瑞鹏,杨校毅(2522)
Eh、pH和铁对水稻土钾释放的影响机制	钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)
典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系	陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)
复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果	陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)
两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果	田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)
大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性	王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)
源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响	杨宁伟,毕二平(2568)
地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响	罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)
长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N ₂ O排放的影响	郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)
基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径	袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)
广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价	王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)
活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响	甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏荒,周俊(2607)
工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展	王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)
《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)	

源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响

杨宁伟, 毕二平*

(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: 溶解性有机质(DOM)影响着有机污染物在土壤中的吸附行为。将从腐殖土中提取的 DOM(DOM_{bulk})用 XAD-8 树脂和阴/阳离子交换树脂进行分级, 用红外光谱、元素分析、紫外分光光度计和电位滴定的方法对 DOM 不同组分特征进行分析。用吸附批次实验方法研究了 DOM 不同组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑(BTA)的影响。结果表明, DOM_{bulk} 中疏水酸性(HOA)、疏水中性(HON)、亲水酸性(HIA)、亲水碱性(HIB)和亲水中性(HIN)组分比例分别为 61%、17%、6%、2% 和 14%。由于黑土有机碳(OC)含量高于棕壤, 黑土对 BTA 和 DOM 组分的吸附能力均大于棕壤。相对于黑土, 棕壤吸附 DOM 的标化分配系数 K_{oc} 较高, 其原因是棕壤中含有较多的对吸附 DOM 起重要作用的黏粒和粉砂。由于水分子占据 DOM 结合点位, DOM 组分与 BTA 在溶液中结合较弱。DOM_{bulk} 中 HIN 在土壤上吸附最强。HIN 的吸附增加了土壤吸附 BTA 的点位, 增加点位的促进吸附作用大于 HIN 与 BTA 的竞争吸附作用, 最终表现为促进吸附。疏水组分在土壤上的吸附较弱, 产生的新吸附点位较少, 主要通过竞争吸附作用抑制土壤对 BTA 的吸附。DOM_{bulk} 由 78% 的疏水组分构成, 对土壤吸附 BTA 的影响与疏水组分相似。

关键词: 溶解性有机质(DOM); 苯并三唑(BTA); 吸附; 棕壤; 黑土

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2568-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201612062

Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil

YANG Ning-wei, BI Er-ping*

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

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) affects the sorption behavior of organic pollutants in soils. In this study, bulk DOM (marked as DOM_{bulk}) was extracted from natural humus soil and divided into five individual fractions by XAD-8 resin and anion/cation exchange resins based on their hydrophobicity-hydrophilicity. The isolated DOM fractions were characterized by FTIR, elemental analysis, UV spectrophotometer and potentiometric titration. Batch experiments were conducted to investigate the effects of different fractions of DOM on sorption of benzotriazole (BTA) in two Chinese reference soils (brown soil and black soil). Proportions of hydrophobic acid (HOA), hydrophobic neutral (HON), hydrophilic acid (HIA), hydrophilic base (HIB) and hydrophilic neutral (HIN) in DOM_{bulk} were 61%, 17%, 6%, 2% and 14%, respectively. Sorption affinity of BTA and DOM in black soil was greater than that in brown soil, which was attributed to the higher organic carbon (OC) content of black soil as compared to that of brown soil. Brown soil had higher normalized distribution coefficient K_{oc} of sorbed DOM fractions than black soil, because brown soil has a greater proportion of clay and silt, which play important roles in sorption of DOM fractions. Dialysis-bag experiments demonstrated that binding coefficient between each isolated DOM fraction and BTA in solution was very weak. The reason is that the binding sites of DOM are occupied by water molecules in solution. Among the isolated DOM fractions, HIN showed the strongest sorption affinity in both soils, which increased OC content and consequently produced new sorption sites in soils. The enhanced sorption effect from new sorption sites was greater than that from competitive sorption between BTA and HIN. On a whole, HIN enhanced the sorption of BTA in soil. HOA and HON inhibited the sorption of BTA in soils. Because the sorption of hydrophobic fractions, especially HON, in soils was less than that of other fractions, competitive sorption between hydrophobic fractions and BTA was the main mechanism. DOM_{bulk} that consists of 78% hydrophobic fractions had similar effects with hydrophobic fractions on sorption of BTA in two soils.

Key words: dissolved organic matter (DOM); benzotriazole (BTA); sorption; brown soil; black soil

苯并三唑(benzotriazole, BTA)是一种新兴污染物,其年产量达9 000 t,主要用作防冻液、机场和路面除冰剂^[1],水处理的防腐剂、缓蚀剂和 UV 稳定剂^[2,3]等。BTA 的大量应用,使之在土壤、水环境中被广泛检出。研究表明其对微生物、无脊椎动物和

脊椎动物具有毒性^[4],且生物降解性有限。由于

收稿日期: 2016-12-07; 修订日期: 2017-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41172223)

作者简介: 杨宁伟(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为水文地质与工程地质, E-mail: ningweiv@126.com

* 通信作者, E-mail: bi@cugb.edu.cn

BTA 的广泛应用和毒害性,研究它在水土环境中的迁移转化过程具有重要的意义,而吸附对污染物在水-土界面迁移转化具有重要的影响。

土壤溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 广泛存在于土壤环境中,虽然其含量很少,但被认为是土壤有机质中具有活性的物质^[5]。DOM 对有机污染物的影响既可以表现为促进吸附,减少有机污染物的移动性^[6],又可以表现为抑制吸附,增加移动性^[7-9],这与污染物和 DOM 的性质有着密切关系。DOM 是一种高度不均匀的混合物,它的分子大小、亲疏水性、颜色、性状都会随着环境的变化而发生改变^[10-12]。Leenheer^[11] 率先提出可以把 DOM 按照亲/疏水性分级,这种分级方法在研究 DOM 与污染物的相互作用机制时被证明是有效且可行的^[13-16]。如 Chen 等^[13] 的研究表明疏水酸性组分 (HOA) 和亲水物质 (HIM) 均能增加扑草津的移动性,且 HIM 效果更显著。腐殖土是森林中表土层树木的枯枝残叶经过长时期腐烂发酵后而形成的,具有保湿保肥的特点,目前较多应用于园林、盆栽和改善土壤肥力方面。由于腐殖土的广泛存在及其应用,其中的 DOM 可能会进入土壤中而影响污染物的吸附和迁移。

当 DOM 与 BTA 共存时,一方面 DOM 可能会

与 BTA 在溶液中结合,或与 BTA 发生竞争吸附,减少土壤对 BTA 的吸附;另一方面 DOM 与 BTA 可以发生共吸附和累积吸附,增加土壤对 BTA 的吸附。前人对 DOM 分级的研究多集中在来源于植物秸秆、堆肥以及污泥等中的 DOM^[10,13,15,17],然而,关于腐殖土中的 DOM 各组分性质研究及这些性质对 BTA 在土壤上吸附的影响还鲜有报道。本文的研究目的:①从天然腐殖土中提取 DOM,对 DOM 按照不同的亲/疏水性分离出不同的 5 种组分[即疏水酸性组分 (HOA)、疏水中性组分 (HON)、亲水酸性组分 (HIA)、亲水碱性组分 (HIB)、亲水中性组分 (HIN)] 并进行性质表征和分析;②研究 BTA 和 DOM 不同组分在土壤上的相互作用,探究 DOM 的不同组分对 BTA 在土壤上吸附的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

吸附实验土壤样品购自中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所,分别为辽宁棕壤 [GBW07412a (ASA-1a)] 和黑龙江黑土 [GBW07458 (ASA-7)] 标准土壤样品,均采自土壤耕作层,基本理化性质见表 1。

表 1 标准土壤样品基本理化性质¹⁾

土样	OC ²⁾ /%	机械组成 ³⁾ /%			土壤质地	pH	CEC /cmol (+) · kg ⁻¹	有效铁 /mg · kg ⁻¹	交换性钙 (1/2Ca ²⁺) /cmol · kg ⁻¹	有效硅 /g · kg ⁻¹
		黏粒	粉砂	砂粒						
棕壤	1.60	10.26	43.87	45.88	壤土	6.80	21.6	202	17.8	0.83
黑土	2.53	8.10	35.38	56.52	砂质壤土	6.14	31.0	142	22.5	0.37

1) 数据来自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所;2) 重铬酸钾氧化-分光光度法;3) 由 Mastersizer 3000 激光粒度仪测定

BTA (CAS:95-14-7) 购自日本 TCI 公司,纯度 ≥ 98%, 分子式 C₆H₅N₃, 其 lgK_{ow} 为 1.44, 溶解度 (25℃) 为 5.96 g · L⁻¹ (来自 EPI), pK_a 分别为 1.6 和 8.6。

FLASH 2000 CHNS/O 元素分析仪 (美国 Thermo 公司), TOC 仪 (3210, 日本岛津公司), Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), 877Tirino plus 自动电位滴定仪 (瑞士 Metrohm 公司), UV-1800 紫外分光光度计 (日本岛津公司), TU-1901 双光束紫外可见分光光度计 (北京普希公司), Mastersizer 3000 激光粒度仪 (英国马尔文公司), RE-52AA 旋转蒸发仪 (上海亚荣生公司), XAD-8 树脂 (美国 Sigma 公司), Amberlyst 15 阳离子交换树脂、Amberlyst 21 阴离子交换树脂 (上海

Aladdin 公司), 透析袋 (截留相对分子质量 100, RC 膜, 美国联合碳化公司), BT100-1F 蠕动泵 (保定兰格公司), 甲醇 (HPLC 级, Thermo Fisher Scientific 公司)。NaCl、NaOH、HCl、氨水等药品均购自北京化工厂, 分析纯。超纯水为 Milli-Q 机制造。

1.2 DOM 的提取与分级

提取 DOM 的土壤为沂蒙山天然腐殖土。具体为:选取表层由枯枝烂叶腐熟的土壤, 去除杂质, 过 2 mm 筛, 与去离子水 1:10 (质量比, 干重) 混合后, 于恒温振荡器中, 在 25℃ 175 r · min⁻¹ 条件下振荡 24 h, 混合液在 3 000 r · min⁻¹ 条件下离心 30 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 滤液为 DOM 溶液, 即 DOM_{bulk}。DOM 样品浓度均用溶解性总有机碳 DOC 含量表示, 用 TOC 仪测定, 新鲜提取和分级的 DOM

溶液稀释至相应浓度进行实验,样品于 4℃ 冰箱中避光保存.

将 DOM 按照亲/疏水性分级,主要参照文献 [10,11] 的方法. 树脂前处理方法见文献 [11]. 分级流程如图 1 所示,首先用 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 将 DOM_{bulk} 溶液的 pH 值调为 2.0,通过 XAD-8 树脂柱. 疏水组分 HOA 和 HON 被吸附在 XAD-8 树脂上,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 淋洗 XAD-8 树脂柱得到 HOA,用甲醇索氏提取得到 HON,过量的甲醇用旋转蒸发器去除. 未被 XAD-8 树脂柱吸附的组分为亲水组分,依次通过树脂 Amberlyst 15 和 Amberlyst 21, HIB 和 HIA 分别被吸附,滤出液为 HIN. 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4OH 洗脱 Amberlyst 15 树脂得到 HIB. 用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4OH 洗脱 Amberlyst 21 树脂得到 HIA.

分级过程中,树脂柱中的流速均小于 10 床体积 $\cdot \text{h}^{-1}$. 得到的 DOM 组分分别用透析袋去除盐分和杂质来提纯^[14,18]. 具体为:将 DOM 置于透析袋内密封后,浸入去离子水中,每 4 h 换一次去离子水,直到透析袋外溶液的电导率接近去离子水时,透析完成,此过程约 48 h. 此时 DOM 中的盐分、杂质和相对分子质量 < 100 的 DOM 组分均被去除. 由于 DOM 相对分子质量较大, < 100 的 DOM 组分可忽略不计. 分级过程中为防止引入杂质,树脂柱为带聚四氟乙烯盖的玻璃层析柱,导管材质为玻璃或聚四氟乙烯,蠕动泵软管为硅橡胶管.

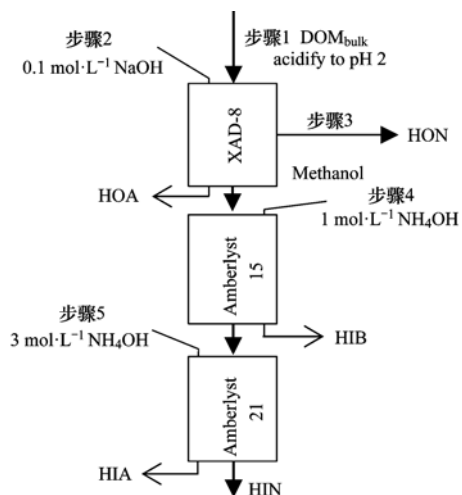


图 1 DOM 分级流程示意

Fig. 1 Flow chart of fractionation of DOM

1.3 吸附实验

土壤对 BTA 的等温吸附实验:称取 0.5 g 土样于 10 mL 棕色玻璃瓶中,加入 10 mL 含有系列浓度 BTA 溶液 ($0 \sim 90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 DOM 不同组分溶液 (0 或 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),背景溶液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl,

为了控制变量,减少溶液 pH 变化对吸附的影响,将溶液初始 pH 用 HCl 和 NaOH 均调为 6.0 ± 0.1 ,用含聚四氟乙烯垫的铝盖压盖密封,于 25°C , $175 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下水平振荡 168 h (动力学数据表明 168 h 已达到吸附平衡),在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 15 min,取上清液供 HPLC 分析. BTA 储备液均用超纯水溶解,在 4°C 冰箱中避光冷藏. 土壤对 BTA 的吸附量 q_e 由不加土壤的控制样浓度和反应平衡后液相浓度的差值计算得到 (未加入微生物抑制剂,控制样损失量 $< 1\%$),各实验均设置了平行样.

土壤对 DOM 的等温吸附实验:称取 0.5 g 土样于 10 mL 棕色玻璃瓶中,加入 10 mL 含有系列浓度的 DOM 溶液 ($0 \sim 90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 BTA 溶液 (0 或 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),其它实验方法同土壤对 BTA 的等温吸附实验. 以不添加 DOM 样品为对照组,土壤对 DOM 的吸附量由不加土壤的控制样与反应后的 DOM 浓度的差值计算得到. 其中已扣除对照实验中土壤溶出的及 BTA 所贡献的 DOM.

透析实验:溶液中 DOM 对 BTA 的吸附系数由透析实验得到. 透析袋 (预实验表明 BTA 可穿过该透析袋) 用蒸馏水煮沸 10 min,然后依次用乙醇和蒸馏水清洗待用. DOM 组分大小均 > 100 (在用透析袋去除盐分提纯时,也同时去除了 < 100 的组分),不同组分 DOM 分别用超纯水稀释到 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,背景溶液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl,取 10 mL 于透析袋中,用绳子系紧透析袋两端,置于 40 mL 棕色玻璃瓶中,向玻璃瓶中加入 20 mL 浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BTA 溶液,背景溶液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl,用含聚四氟乙烯内垫的盖子拧紧,在 25°C $175 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下水平振荡 48 h (预实验表明 48 h 可达到透析平衡,透析袋吸附的 BTA $< 1\%$). 透析袋内是 BTA 自由态与 BTA-DOM 结合态之和,透析袋外是 BTA 自由态,两者之差为 BTA-DOM 结合态,吸附系数 K_{DOC} 是 BTA 的结合态与自由态的比值.

1.4 DOM 的表征

冷冻干燥后的 DOM 粉末用元素分析仪测定 C、H、N、O 元素含量,用傅里叶红外光谱仪扫描波长 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$. 样品总酸度用自动电位滴定仪测定^[19],由消耗的电荷密度即消耗 NaOH 的量计算得到. E_4/E_6 值的测定^[20],用紫外分光光度计分别测定 DOM 不同组分分别在 465 nm 和 665 nm 处的吸光度,取 3 次紫外分光光度计读数的平均值的比值为 E_4/E_6 值.

1.5 BTA 的测定方法

BTA 的测定采用高效液相色谱仪(日本,岛津, HPLC LC-20AT),配有 InertSustainSwift C18 (25 cm ×4.6 mm, 5 μm)色谱柱,流动相为甲醇和水(体积比 40:60,流速 0.7 mL·min⁻¹),柱温 30℃,检测波长 254 nm,进样体积 10 μL,出峰时间 12 min,检出限 0.8 μg·L⁻¹. BTA 的标线采用外标的方法,*R*² 达到 0.999 以上.

1.6 数据分析

通常可以用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型描述土壤的吸附特征^[3]. 由于实验中 BTA 浓度属于较低范围,用 Langmuir 模型拟合等温吸附数据误差较大,拟合效果不好,因此本文采用 Freundlich 模型拟合土壤对 BTA 的等温吸附数据见公式(1).

$$q_e = K_F \times c_e^N \tag{1}$$

式中,*q_e* 和 *c_e* 分别为固相吸附量 (mg·kg⁻¹) 和液相平衡浓度 (mg·L⁻¹),*K_F* 为 Freundlich 模型的吸附系数 [(mg·kg⁻¹) · (mg·L⁻¹)^{-*N*}],*N* 值表示非线性程度.

分配系数 *K_d* 由公式(2)计算得到.

$$K_d = q_e / c_e \tag{2}$$

有机碳活化分配系数 *K_{oc}* 由公式(3)计算得到.

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \tag{3}$$

式中,*f_{oc}* 为土壤有机碳含量.

2 结果与讨论

2.1 DOM 样品的分级及表征

从腐殖土中提取的 DOM (未分级的记为

DOM_{bulk}), 疏水组分 (HOA 和 HON) 占主要部分, 达 78% (以 C 计, 图 2), 亲水组分 (HIA、HIB 和 HIN) 占 23%. 疏水组分所占的比例比以往报道的从废水、秸秆^[11,13]中提取的高, 与从堆肥、厌氧污泥以及再生水中^[14,16,21,22]提取的比例相似. 各组分中, HOA 的含量最高, 占 DOM_{bulk} 的 61%. HIB 含量最低, 低于一些文献中报道的数值 (10% ~ 16%)^[10,15,22], 但是也有文献报道某湖水中 HIB 为 3%^[23], 甚至 Engel 等^[14]研究的某河流中 HIB 为 0%. 总的来说, DOM 各组分所占的比例会因来源、腐熟时间等条件的不同发生很大变化^[10,14,21].

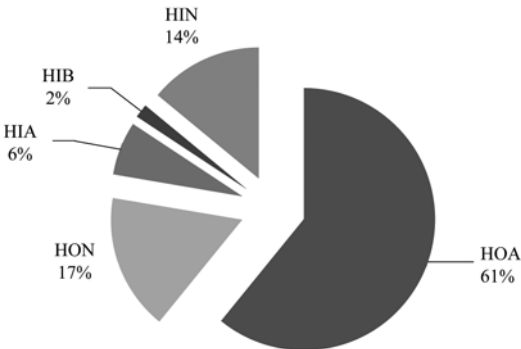


图2 DOM 各组分所占比例
Fig. 2 Proportions of isolated DOM fractions

傅里叶红外光谱(图3)表明, DOM 不同组分在 3 400 cm⁻¹ 处均有明显—OH 的吸收带^[11,24], 说明 DOM 各组分均含有较多的羟基. 疏水组分 HON 和 HOA 在 2 910 cm⁻¹ 和 1 440 cm⁻¹ 处有较明显的吸收带, 表明 HON 和 HOA 中含有更多脂肪烷烃类物质^[11,21]. 疏水组分 HOA 和 HON 在 1 250 cm⁻¹ 附近出现吸收带, 显示其含有芳香性碳^[10]. DOM 各组分

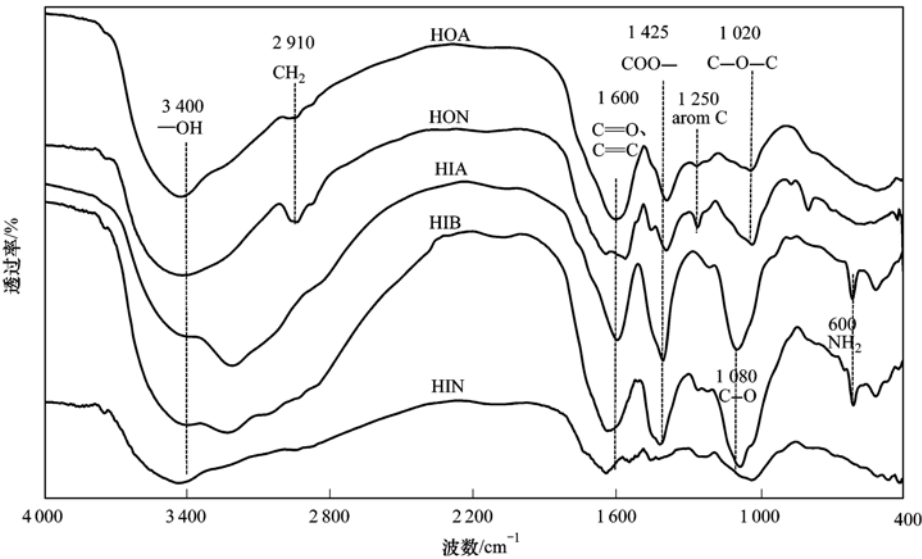


图3 DOM 各组分红外光谱
Fig. 3 FTIR spectra of isolated DOM fractions

在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 均有的羧酸吸收带^[10,11],但 HIA 的吸收带较其它组分强烈,说明 HIA 含有更多的羧酸类物质. HIA 和 HIB 在 $600\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现吸收带,可能是含有酰胺类物质^[21]. 亲水组分(HIA、HIB、HIN)从 $2\ 800\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 具有很强的O—H 拉伸吸收带,从 $1\ 050\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 具有C—O 拉伸带^[11],在 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处有明显的吸收峰,表明含有较多水溶性多糖类物质^[10,24].

DOM 不同组分的原子比是不同元素所占质量分数除以各自相对分子质量的比值(表2). DOM 不同组分具有较高的H/C 值,说明它们均具有高的脂肪族特征^[15]. 疏水组分 HOA 和 HON 的 $[(\text{O} + \text{N})/$

C] 值较低,说明二者具有较低极性. 这进一步证明本实验中 DOM 分级的可靠性. HIB、HIA 总酸度最高,HIB 中含有最多的羟基,其总酸度主要由羟基提供,HIA 中含有最多的羧基,中性组分(HIN、HON)的总酸度最低. HIB 具有最高的N 含量以及较低的C/N 比,说明它可能含有更多的肽键. 一般认为HIB 类似于氨基酸、蛋白质^[11,15]. E_4/E_6 的大小可以反映 DOM 组成中分子芳香环的缩合度、芳化度和分子量的大小. 疏水组分 HOA、HON 的 E_4/E_6 值远大于亲水组分(HIA、HIB、HIN),说明疏水组分分子量较大、分子结构较复杂、芳香化程度也较高.

表2 DOM 各组分的化学表征

Table 2 Chemical characterization of isolated DOM fractions

DOM	元素所占质量分数/%				原子比			羧基 /mmol·g ⁻¹	羟基 /mmol·g ⁻¹	总酸度 /mmol·g ⁻¹	E_4/E_6
	N	C	H	O	C/N	H/C	(O+N)/C				
HIA	3.29	31.39	5.67	44.19	11.12	2.17	1.15	13.90	6.18	20.08	5.88
HIB	6.88	36.06	5.27	35.11	6.12	1.75	0.89	7.53	17.50	25.03	8.29
HIN	4.56	39.07	5.54	33.65	10.00	1.70	0.75	2.18	4.88	7.06	4.43
HOA	1.68	39.86	3.83	38.63	27.70	1.15	0.76	8.06	5.46	13.52	18.59
HON	1.35	48.81	6.06	28.52	42.14	1.49	0.46	3.58	1.43	5.01	14.43

2.2 DOM 对土壤等温吸附 BTA 的影响

等温吸附实验初始 pH 为 6.0 ± 0.1 , 反应平衡后溶液均缓冲到土壤 pH 值附近(黑土 6.14, 棕壤 6.80). 用 Freundlich 模型拟合了土壤对 BTA 的等温吸附数据(图4 和表3). 通过数据差异显著性分析, P 值均 < 0.01 , 为非常显著. 拟合得到的 R^2 除了棕壤 DOM_{bulk} (0.882) 和棕壤 HON (0.973) 以外, 其余均在 0.995 以上, 拟合效果较好.

表3 DOM 不同组分存在时两种土壤对 BTA 吸附的 Freundlich 模型拟合参数¹⁾

Table 3 Fitted parameters of Freundlich model for BTA sorption in two soils with isolated DOM fractions

DOM 组分	棕壤			黑土		
	K_F	N	R^2	K_F	N	R^2
Control	4.28	0.57	0.995	13.09	0.57	1.000
DOM _{bulk}	3.25	0.59	0.882	12.76	0.56	0.998
HOA	4.30	0.55	0.998	12.31	0.58	0.998
HON	6.24	0.47	0.973	14.07	0.54	0.998
HIA	5.79	0.51	0.995	12.31	0.58	0.998
HIB	2.81	0.68	0.993	10.69	0.61	1.000
HIN	5.82	0.56	0.994	12.27	0.61	0.999

1) K_F 的单位 $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-N}$; 显著相关 P 均 < 0.01

对于没有添加 DOM 的控制组, 因为黑土有机碳(OC) 含量是棕壤的 1.58 倍, 黑土对 BTA 的吸附能力远大于棕壤. 在 BTA 平衡浓度约为 $4\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 黑土的 $\lg K_{oc}$ 为 2.47, 棕壤的 $\lg K_{oc}$ 为 2.16 [K_{oc}

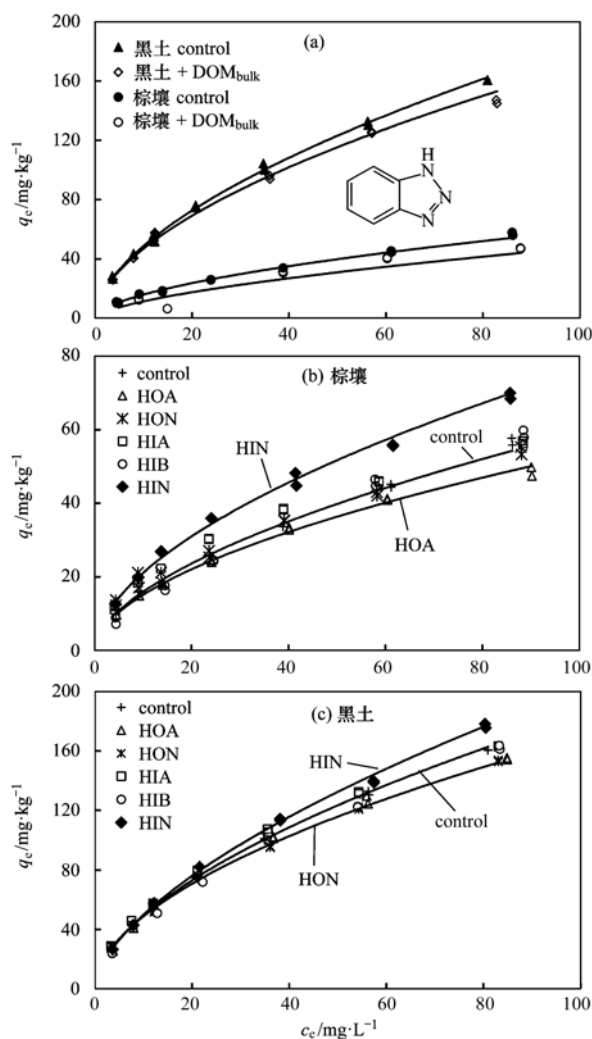
由公式(3) 计算得到]. $\lg K_{oc}$ 的差异说明除了有机质疏水分配作用以外还存在其他作用. Ca^{2+} 会促进 BTA 与土壤的表面络合作用^[25], 黑土中的有效 Ca^{2+} 含量大于棕壤, 导致黑土 $\lg K_{oc} >$ 棕壤 $\lg K_{oc}$.

当溶液中添加 DOM_{bulk} 时, 棕壤和黑土对 BTA 的吸附均受到了抑制[图4(a)]. 其原因是 DOM_{bulk} 中抑制吸附的疏水组分 HOA 与 HON 占 78% (图2); 亲水组分 HIN 对土壤吸附 BTA 具有促进作用, 且 HIN 促进作用最显著, 但对吸附起促进作用的 HIN 只占 14%; DOM_{bulk} 的性质是不同组分的综合, 与主要成分疏水组分相似, 因此 DOM_{bulk} 总体上抑制了棕壤和黑土对 BTA 的吸附.

DOM_{bulk} 存在时, BTA 在土壤上的吸附系数实验值为 $K_{d(\text{DOM})}$, 由公式(2) 计算得到, 计算值 $K'_{d(\text{DOM})}$ 由 DOM 各组分存在时, BTA 在土壤上的吸附系数即公式(4) 计算得到. 公式(4) 假设 DOM 各组分是独立的, 相互之间没有影响.

$$K'_{d(\text{DOM})} = K_{d(\text{HOA})} \cdot f_{\text{HOA}} + K_{d(\text{HON})} \cdot f_{\text{HON}} + K_{d(\text{HIA})} \cdot f_{\text{HIA}} + K_{d(\text{HIB})} \cdot f_{\text{HIB}} + K_{d(\text{HIN})} \cdot f_{\text{HIN}} \quad (4)$$

式中, $K_{d(\text{HOA})}$ 、 $K_{d(\text{HON})}$ 、 $K_{d(\text{HIA})}$ 、 $K_{d(\text{HIB})}$ 、 $K_{d(\text{HIN})}$ 分别是 HOA、HON、HIA、HIB、HIN 组分存在, BTA 平衡浓度约为 $4\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $85\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BTA 在土壤上分配系数的实验值; f_{HOA} 、 f_{HON} 、 f_{HIA} 、 f_{HIB} 、 f_{HIN} 分别为 HOA、HON、HIA、HIB、HIN 在 DOM_{bulk} 中所



添加 DOM 40 mg·L⁻¹, control 组未添加 DOM

图4 DOM不同组分对两种土壤等温吸附BTA的影响

Fig. 4 Effects of isolated DOM fractions on BTA sorption in two soils 占的比例.

当BTA平衡浓度为4 mg·L⁻¹和85 mg·L⁻¹时,在黑土中, $K'_{d(DOM)}$ 分别为7.20 L·kg⁻¹和1.89 L·kg⁻¹, $K_{d(DOM)}$ 分别为6.96 L·kg⁻¹和1.76 L·kg⁻¹;在棕壤中, $K'_{d(DOM)}$ 分别为2.39 L·kg⁻¹和0.60 L·kg⁻¹, $K_{d(DOM)}$ 分别为2.09 L·kg⁻¹和0.53 L·kg⁻¹.在相同条件下,计算值 $K'_{d(DOM)}$ 近似于实验值 $K_{d(DOM)}$,说明在本研究中,DOM不同组分是相互独立的,可以用DOM不同组分对BTA吸附的影响来预测DOM_{bulk}对BTA的影响,这与Engel等^[14]的研究结果是一致的.

2.3 机制分析

前人研究表明,DOM对土壤吸附有机污染物的抑制作用主要通过DOM与污染物在溶液中的结合,形成络合物^[26-28];DOM与污染物竞争土壤吸附点位^[8,9,27,29];DOM可以减小溶液表面张力,增加有

机污染物的溶解性^[13,30]. DOM对土壤吸附有机污染物的促进作用主要通过共吸附和累积吸附,增加土壤吸附点位^[6,31].以上因素如何在土壤-DOM-BTA体系中起作用的,在前人的研究中还未阐明.

透析实验评估了平衡溶液中DOM组分与BTA的结合系数 K_{DOC} .在pH<8.0时,DOM组分与BTA的结合系数 K_{DOC} 均<6 mg·kg⁻¹(图5).在pH=10.0时,BTA与DOM均带负电,具有强的排斥作用,透析袋内浓度均小于透析袋外浓度($K_{DOC}<-10$ mg·kg⁻¹).因为实验条件下DOM组分浓度较低,且水分子占据吸附点位,所以DOM不同组分与BTA在溶液中的结合作用较弱.Haham等^[18]通过透析实验和红外分析表明,未发现DOM与磺胺吡啶在溶液中直接的相互作用,而更多的支持DOM与磺胺吡啶的竞争吸附,与本研究结果类似.

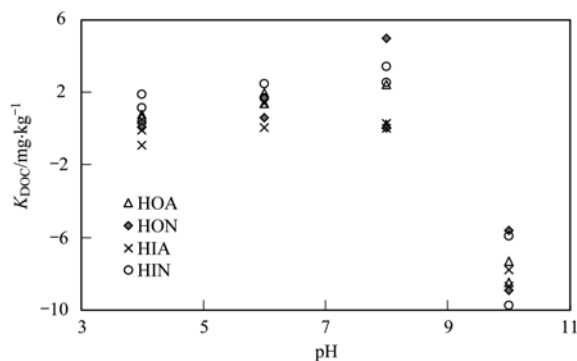
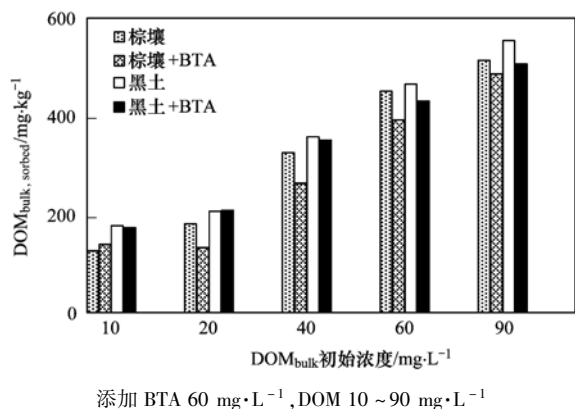


图5 溶液pH对DOM不同组分吸附BTA的影响

Fig. 5 Effects of solution pH on BTA sorption to isolated DOM fractions

在没有添加外源DOM时,土壤中均会溶出DOM,棕壤溶出的DOM为6.0 mg·kg⁻¹,黑土溶出的DOM较多,为12.1 mg·L⁻¹,这是因为黑土的OC含量较高.通常,随着土壤黏粒和粉砂含量的增加,土壤固相有机质(SOM)中的腐殖酸(HAs)含N量下降、C/N升高^[32],使得土壤中SOM的芳香度和疏水性随之升高.相比于黑土,棕壤含有较多黏粒和粉砂,因此其所含SOM的芳香度和疏水性可能较高,而黑土中SOM相对更加亲水,从而黑土中会溶出更多的DOM.随着DOM_{bulk}浓度的升高,土壤对DOM_{bulk}的吸附量增加(图6).加入BTA时,两种土壤对DOM_{bulk}的吸附量均有减少,说明DOM_{bulk}与BTA之间存在竞争吸附.

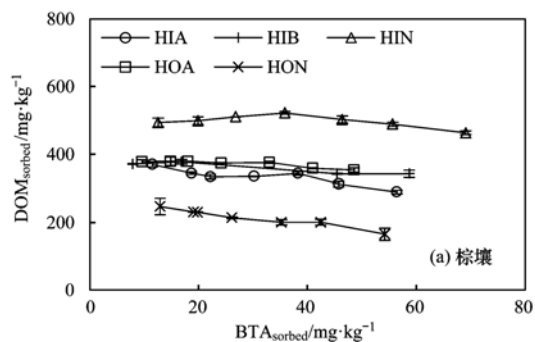
在DOM组分影响BTA的等温吸附实验中,从土壤吸附BTA和DOM的关系中(图7),两种土壤对HIN吸附最强,其次是HOA,对HON吸附最弱.一般来说,土壤对疏水组分的吸附量大于亲水组



添加 BTA 60 mg·L⁻¹, DOM 10 ~ 90 mg·L⁻¹

图 6 BTA 对两种土壤吸附 DOM_{bulk} 的影响

Fig. 6 Role of BTA in sorption of isolated DOM fractions to two soils



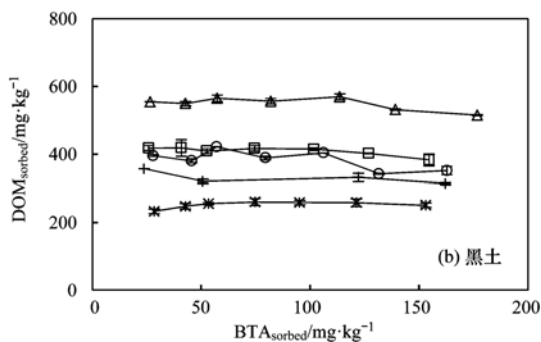
添加 DOM 40 mg·L⁻¹, BTA 5 ~ 90 mg·L⁻¹

图 7 BTA 和 DOM 不同组分在棕壤与黑土上吸附的相关性

Fig. 7 Relationship between sorption of BTA and that of isolated DOM fractions to two soils

HIN 含有较少的羟基和羧基,主要包含多糖类化合物^[11,15],HOA 可以看成是低分子量的富里酸^[11],土壤对 HIN 吸附量最大,其次是 HOA. 虽然 HIN 为亲水组分,HOA 为疏水组分,但从极性指标 $[(O+N)/C]$ 来看,二者极性几乎一样,而 HIN 的羧酸含量比 HOA 少很多(表 2). 在实验条件下,pH 为 6~7,HOA 表面羧基发生解离,带负电^[14],与土壤的静电排斥作用影响了土壤对其吸附. 一般来说,HIN 分子量比 HOA 小,HOA 分子结构较复杂,分子量较大. 棕壤和黑土中均含有一定量的细颗粒(黏粒和粉砂),BTA 可以通过颗粒内扩散方式吸附到细颗粒的细小孔隙中^[3],大分子的 HOA 可以通过吸附到介孔中对孔道造成堵塞^[36],减少了 BTA 的微孔填充作用. 另外,BTA 可通过氢键和“ $\pi-\pi$ ”作用吸附到土壤上^[3,37],而 DOM 也可通过氢键和“ $\pi-\pi$ ”作用吸附到土壤上,DOM 与 BTA 会竞争土壤上的吸附点位. HIN 在土壤上吸附量最大,HIN 的吸附增加了土壤中 OC 含量,从而增加了土壤中吸附 BTA 的点位,HIN 增加点位的促进吸附大于其与 BTA 的竞争吸附,最终表现为促进 BTA 吸附.

分^[33,34],但也与土壤内源 DOM 含量和性质有关. 有研究表明,内源有机质对土壤吸附外源疏水性 DOM 有较强的抑制作用^[21]. 黑土 OC 含量是棕壤的 1.58 倍(表 1),但黑土对 DOM 组分的吸附量只是略大于棕壤(图 6 和图 7),而且吸附在棕壤中 DOM 组分的标化分配系数 K_{oc} 是黑土的 0.98~1.68 倍,这说明在不考虑有机碳的情况下,存在其它作用促进棕壤对 DOM 组分的吸附. 从土壤质地来看,棕壤中黏粒和粉砂含量大于黑土(表 1). 有研究表明,DOM 中的羧基可以和多种矿物相互作用,脂肪族的羧基可以插入到黏土层中形成络合物^[35],棕壤中含有更多的黏粒和粉砂,有利于其对 DOM 的吸附.



HON 主要包含烃类和羰基类化合物^[11],与 DOM_{bulk} 中其它组分相比,含有较少的羧基和羟基,具有最高的含碳量和较高的芳香度. HON 在土壤上的吸附量最小(图 7). 原因可能是 HON 使更多的 SOM 从土壤基质中释放形成 DOM^[27],减少了吸附点位,从而减少了土壤对 BTA 的吸附. 谢黎等^[38]研究了 3 种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响,他们认为有机质能够与土壤黏土矿物相互作用,使 SOM 释放出来,形成 DOM. 吴东明等^[21]研究表明内源有机质对疏水性 DOM 抑制作用更强,与本研究结果类似. HON 与 HIN 相比,HON 分子量较大,粘度较大,更容易形成胶体,活度系数比亲水组分小,所以土壤对 HON 吸附量最小. HON 对 BTA 的竞争吸附作用大于产生新点位的促进吸附作用,所以抑制了土壤对 BTA 的吸附,增加了 BTA 的移动性.

综上所述,DOM 可通过分配作用和表面作用吸附到土壤上(图 8),通过表面作用吸附到土壤上会占据吸附点位和 BTA 发生竞争吸附. 而 DOM 通过分配作用吸附到土壤上可以增加土壤 OC 含量,增

加土壤中吸附 BTA 的点位. HIN 增加点位的促进吸附大于 HIN 与 BTA 的竞争吸附, 最终表现为促进吸附. 土壤 SOM 对疏水性 HON 的抑制或者 HON 使土壤 SOM 的溶出导致土壤对 HON 的吸附量最小, 竞争吸附抑制了土壤对 BTA 的吸附.

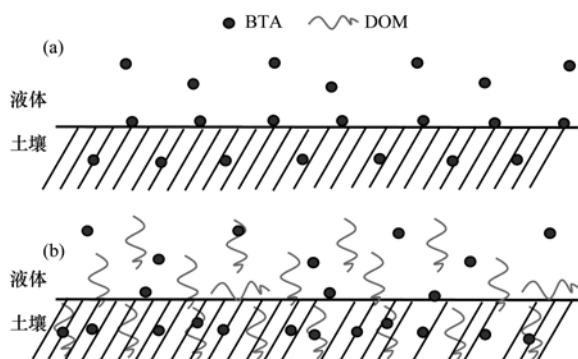


图 8 DOM 对土壤吸附 BTA 的影响示意

Fig. 8 Scheme of DOM effect on BTA sorption to soil

3 结论

由于黑土 OC 含量高于棕壤, 黑土对 BTA 和 DOM 组分的吸附能力均大于棕壤. 相对于黑土, 棕壤吸附 DOM 的标化分配系数 K_{oc} 较高, 其原因是棕壤中含有较多的对吸附 DOM 起重要作用的黏粒和粉砂. HIN 和 HOA 极性相似, HOA 中羧基会解离, 带负电, 与土壤的排斥作用使土壤对 HOA 的吸附弱于 HIN. 因为 HON 使土壤 SOM 溶出, 或 SOM 抑制土壤对外源疏水性 DOM 的吸附, 所以土壤对 HON 的吸附最弱. 由于水分子占据 DOM 结合点位, DOM 不同组分与 BTA 在溶液中结合作用较弱. DOM_{bulk} 中 HIN 在土壤上的吸附最强. 土壤对 HIN 的吸附增加了土壤中吸附 BTA 的点位, 增加点位的促进吸附大于 HIN 与 BTA 的竞争吸附, 最终表现为促进吸附. DOM_{bulk} 中疏水组分在土壤上的吸附较弱, 产生的新吸附点位较少, 主要通过竞争作用抑制土壤对 BTA 的吸附. DOM_{bulk} 含有 78% 的疏水组分, 对 BTA 吸附的影响与疏水组分相似.

参考文献:

[1] Giger W, Schaffner C, Kohler H P E. Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7186-7192.

[2] Kim J W, Ramaswamy B R, Chang K H, *et al.* Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(22): 3511-3520.

[3] Hart D S, Davis L C, Erickson L E, *et al.* Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds [J]. *Microchemical Journal*, 2004, **77**(1): 9-17.

[4] Reemtsma T, Mieke U, Duennbier U, *et al.* Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: occurrence and removal of benzotriazoles [J]. *Water Research*, 2010, **44**(2): 596-604.

[5] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸非的影响 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 267-271.

Wu W Z, Zhan X H, Zhou L X. Effect of dissolved organic matter on phenanthrene sorption-desorption in soil system [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(2): 267-271.

[6] González-Pradas E, Fernández-Pérez M, Flores-Céspedes F, *et al.* Effects of dissolved organic carbon on sorption of 3, 4-dichloroaniline and 4-bromoaniline in a calcareous soil [J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(5): 721-728.

[7] Müller K, Magesan G N, Bolan N S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2007, **120**(2-4): 93-116.

[8] An C J, Huang G H, Yu H, *et al.* Effect of short-chain organic acids and pH on the behaviors of pyrene in soil-water system [J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(11): 1423-1429.

[9] Jiang L, Huang J, Liang L, *et al.* Mobility of prometryne in soil as affected by dissolved organic matter [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, **56**(24): 11933-11940.

[10] Chefetz B, Hader Y, Chen Y. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid waste: properties and significance [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 1998, **26**(3): 172-179.

[11] 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.

[12] Her N, Amy G, McKnight D, *et al.* Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection [J]. *Water Research*, 2003, **37**(17): 4295-4303.

[13] Chen G, Lin C, Chen L, *et al.* Effect of polar-dissolved organic matter fractions on the mobility of prometryne in soil [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(3): 395-405.

[14] Engel M, Chefetz B. Adsorptive fractionation of dissolved organic matter (DOM) by carbon nanotubes [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **197**: 287-294.

[15] 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.

[16] Polubesova T, Sherman-Nakache M, 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] Chen G, Lin C, Chen L, *et al.* Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil [J]. *Chemosphere*, 2010, **79**(11): 1046-1055.

[18] Haham H, Oren A, Chefetz B. Insight into the role of dissolved

- organic matter in sorption of sulfapyridine by semiarid soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(21): 11870-11877.
- [19] 吴济舟. 溶解性有机质分组及各组分对苊的生物有效性及其吸附解吸的影响研究[D]. 天津: 南开大学, 2012. 30-36.
- Wu J Z. Fractionation of dissolved organic matter and the impact of the fractions on the bioavailability and sorption-desorption of pyrene[D]. Tianjin: Nankai University, 2012. 30-36.
- [20] 刘新超, 李俊, 谢丽, 等. 腐殖酸表征方法研究进展[J]. 净水技术, 2009, **28**(3): 6-9, 22.
- Liu C X, Li J, Xie L, *et al.* Characterization methods of humic acid: a review[J]. *Water Purification Technology*, 2009, **28**(3): 6-9, 22.
- [21] 吴东明, 李勤奋, 武春媛. 铁铝土对溶解性有机质的吸附特性[J]. 环境化学, 2016, **35**(4): 639-650.
- Wu D M, Li Q F, Wu C Y. Adsorption of dissolved organic matter on ferrallitic soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(4): 639-650.
- [22] Zhang H, Qu J H, Liu H J, *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**(2-3): 1433-1438.
- [23] Wang L Y, Wu F C, Zhang R Y, *et al.* Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(5): 581-588.
- [24] 倪文海, 刘欢, 刘振涛, 等. 水稻秸秆腐解过程溶解性有机质红外光谱研究[J]. 土壤, 2013, **45**(2): 220-226.
- Ni W H, Liu H, Liu Z T, *et al.* Study on Fourier-transform infrared spectra of dissolved organic matters extracted from rice straw at different decay stages[J]. *Soils*, 2013, **45**(2): 220-226.
- [25] Bi E P, Schmidt T C, Haderlein S B. Sorption of heterocyclic organic compounds to reference soils: column studies for process identification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(19): 5962-5970.
- [26] 高鹏, 张照韩, 孙清芳, 等. 溶解性有机质对甲草胺在土壤中吸附行为影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, **44**(2): 66-69.
- Gao P, Zhang Z H, Sun Q F, *et al.* Effect of dissolved organic matter on sorption behavior of alachlor in soil[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2012, **44**(2): 66-69.
- [27] Ding Q, Wu H L, Xu Y, *et al.* Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 823-832.
- [28] 张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 等. 雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响[J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3542-3546.
- Zhang F S, Li Y X, Huang Z C, *et al.* Sorption of 17 β -estradiol to soils and sediment and influence of pig manure DOM[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(10): 3542-3546.
- [29] Cells R, Barriuso E, Houot S. Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil[J]. *Chemosphere*, 1998, **37**(6): 1091-1107.
- [30] 唐东民, 伍钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对苊在土壤中吸附解吸的影响[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(4): 814-819.
- Tang D M, Wu J, Chen H L, *et al.* Effect of dissolved organic matter on the sorption and desorption behavior of pyrene in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(4): 814-819.
- [31] Johnson A C, Worrall F, White C, *et al.* The potential of incorporated organic matter to reduce pesticide leaching[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1997, **58**(1-4): 47-61.
- [32] Galantini J A, Senesi N, Brunetti G, *et al.* Influence of texture on organic matter distribution and quality and nitrogen and sulphur status in semiarid Pampean grassland soils of Argentina[J]. *Geoderma*, 2004, **123**(1-2): 143-152.
- [33] Oren A, Chefetz B. Sorptive and desorptive fractionation of dissolved organic matter by mineral soil matrices[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41**(2): 526-533.
- [34] Jones K D, Tiller C L. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(4): 580-587.
- [35] Jagadamma S, Mayes M A, Zinn Y L, *et al.* Sorption of organic carbon compounds to the fine fraction of surface and subsurface soils[J]. *Geoderma*, 2014, **213**: 79-86.
- [36] 程和发, 胡二丹, 韦昌富. 矿物微孔对有机污染物吸附的机理和影响因素[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, **34**(2): 250-256.
- Cheng H F, Hu E D, Wei C F. Sorption of organic contaminants in mineral micropores: mechanism and major controlling factors[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, **34**(2): 250-256.
- [37] Xu B B, Wu F C, Zhao X L, *et al.* Benzotriazole removal from water by Zn-Al-O binary metal oxide adsorbent: behavior, kinetics and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 147-155.
- [38] 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 等. 3 种低分子量有机酸对紫色土吸附苊的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 1032-1038.
- Xie L, Chen B S, Zhang J Z, *et al.* Influence of three low-molecular-weight organic acids on the adsorption of phenanthrene in purple soil[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1032-1038.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remediating Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remediating Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cai, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao (2617)