

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估	罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)
南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析	秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)
南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征	师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)
苏州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析	王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沐,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)
成都西南郊区春季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价	杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)
泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析	张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)
青奥会期间基于δ ¹³ C观测的大气 CO ₂ 来源解析	徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)
民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析	韩博,黄佳敏,魏志强(4524)
畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究	张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)
有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物	邢奕,王骥,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)
基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性	楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)
亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征	龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎晨,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)
浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析	马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)
太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应	高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)
利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)
三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估	杨兵,何丙辉,王德宝(4586)
太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价	武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)
滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义	余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)
洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性	王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)
蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化	赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)
三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究	卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)
模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险	刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)
有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验	张思,何江涛,朱晓婧(4651)
无机型城市景观水体表面污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例	李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)
清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应	吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)
南方典型农田区浅层地下水污染特征	郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)
水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用	马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)
粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果	沈庆然,侯娟,李田(4700)
超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)
QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO ₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制	姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)
群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能	赵畅,王文昭,徐期勇(4720)
水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性	王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)
外加微量 N ₂ H ₄ 下 SBR 中硝化微生物特性	肖凡颖,张代钧,卢培利(4734)
部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析	鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)
典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响	姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)
生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析	张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)
开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析	吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)
全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性	李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)
水肥用量对玉米季土壤 CO ₂ 排放的综合影响	杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)
福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性	姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)
基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估	杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)
北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系	柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)
准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征	刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)
河北平原潮土中微生物对氮降解特征	张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)
砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响	廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)
碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力	蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)
不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响	孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲峰,展惠英(4857)
南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征	田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)
Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能	汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)
铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂	付军,范芳,李海宁,张高生(4882)
不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性	王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)
《环境科学》第37卷(2016年)总目录	(4899)
《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)	

有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验

张思, 何江涛*, 朱晓婧

(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: 有机质胶体与有机污染物的相互作用会影响污染物在多孔介质中迁移转化等环境行为。为研究有机质胶体对药物和个人护理品 (PPCPs) 在土壤环境中迁移的影响, 本实验以卡马西平 (CBZ) 为目标污染物, 用商用腐殖酸制备有机质胶体, 分别选择石英砂、标准土和野外所取土样为研究介质, 通过室内土柱模拟实验探究有机质胶体存在时污染物在多孔介质中的迁移行为。结果表明, 描述一维溶质运移的两点化学非平衡模型能够较好模拟 CBZ 在各介质土中的运移过程, 说明污染物运移过程中与介质间发生了化学非平衡吸附作用; 石英砂柱中加入胶体后, 对 CBZ 的吸附过程无明显影响, 但在解吸时阻滞因子及滞留量变小, 可见胶体与石英砂间作用微弱, 解吸过程中胶体与污染物结合形成复合体后对污染物有增溶作用; 胶体存在时, 标准土和自然土对 CBZ 的吸附量和迁移阻滞强度均明显大于石英砂, 其中有机质及黏土矿物的作用最为明显, 有机质中的低能/高能吸附位点以及黏土矿物极性表面均能够固定污染物; 由于有机质含量较高, 自然土对 CBZ 在吸附-解吸过程中的阻滞截留强度大于标准土。针对本实验中 CBZ 的迁移情况, 提出了疏水性有机污染物在含有机质胶体土壤中的迁移过程中各种作用的概念模型。

关键词: 有机质胶体; 卡马西平; 柱实验; 多孔介质; 迁移

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4651-11 DOI: 10.13227/j.hjks.201604188

Simulation Experiment: Effect of Organic Colloid on Carbamazepine Transport in Porous Media

ZHANG Si, HE Jiang-tao*, ZHU Xiao-jing

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

Abstract: The behavior of organic contaminants in subsoil can be affected by their interactions with organic colloids. In order to explore the impact of organic colloids on the mobility of emerging contaminants in porous media, especially pharmaceutical and personal care products (PPCPs), column experiment was conducted to investigate the migration behavior of target compound carbamazepine (CBZ). In the experiments, quartz sand, standard soil and natural field-collected soil were selected as three types of porous media respectively, and organic colloids were prepared with commercial humic acid. The results showed that, the two-site chemical nonequilibrium model in CXTFIT could better describe the migration behavior of CBZ in all soil columns. This results demonstrated that chemical nonequilibrium adsorption happened in CBZ's migration process. After colloid was added to the sand column, results of CBZ's adsorption process had no significant changes, however, desorption hysteresis was weaker. The reason for that can be explained as the formation of colloid-CBZ complexes by the combination of colloid with CBZ. These complexes could not significantly influence CBZ's adsorption process, however, they could accelerate CBZ's desorption process by solubilization. When organic colloids existed, the migration of CBZ in natural soil and standard soil columns was more hysteretic than sand column, indicating that the sorption capacity of soil column was higher than sand column. The soil organic matter and clay should play a crucial role in the transportation; low/high energy adsorption sites in organic matter and clay surface all could bond with CBZ. Compared with standard soil, the magnitude of sorption and desorption hysteresis of CBZ in natural soil was higher. It was mainly because of the higher organic content in natural soil. Based on the migration behavior of the contaminant in this study, a concept model for various interactions during the transport of hydrophobic organic contaminants in porous media in the presence of organic colloids was then proposed.

Key words: organic colloid; carbamazepine; column experiment; porous media; migration

随着现代检测技术的发展, 药物和个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs), 包括抗生素、内分泌干扰物和兽药等^[1], 已在地表水、地下水、饮用水、土壤等多种环境样品中均有检出^[2]。有研究表明这类污染物可能会导致人类致癌或过敏性反应, 且对动植物和土壤微生物均有危害^[3-5]。卡马西平 (carbamazepine, CBZ) 是 PPCPs 中

的一种。作为一种抗癫痫剂, 全球使用量每年已高达 1 014 t 左右, 逐渐成为水生生态系统中检出率最高的药物之一^[6,7]。因此, 本研究以 CBZ 作为目标

收稿日期: 2016-04-24; 修订日期: 2016-07-15

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201309001-4); 中央高校基本科研业务费专项 (35832015023)

作者简介: 张思 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水环境, E-mail: 2397465949@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: jthe@cugb.edu.cn

污染物来分析 PPCPs 的迁移行为. 在研究污染物在土壤和地下水环境运移的过程中,通常把胶体看作除土壤和水之外的第三相,因为相对于土壤固相表面来说,其与污染物的亲和性更高,又能够以类似于水的速率在液相中运移. 其中,有机质胶体作为一种络合剂和吸附载体,生物活性和物理化学反应活性都很活跃,不仅影响矿物表面的性质,而且显著影响污染物的环境行为^[8].

近年来有学者开展了关于多孔介质中有机质胶体对有机污染物迁移影响的研究. Persson 等^[9]通过将一系列疏水性氯代有机物通入污染土柱中研究这些有机物的迁移情况,发现疏水性越强的有机物在出水中呈现为与胶体结合形态的比例就越大; Ding 等^[10]研究了有机质胶体存在时异丙隆在两种不同土壤中的迁移情况,发现胶体存在时污染物在饱和潜育土中迁移加快,而在筒育湿润锥形土中迁移被抑制; Zou 等^[11]通过在粉砂壤土柱中通入疏水性抗生素氟洛芬及有机质胶体,研究饱水介质中有机质胶体对有机污染物的迁移影响,结果表明胶体通过与污染物发生多种物化作用最终促进了氟洛芬的迁移; 肖肖翠等^[12]通过将多环芳烃注入含不同浓度有机质胶体的沙壤土中,研究胶体浓度对污染物在多孔介质中迁移的影响,结果发现有机质胶体浓度低时多环芳烃在沙壤土中迁移被抑制,随胶体浓度增加,污染物迁移速率也逐渐加快. 同时有些学者通过静态吸附实验也进行了研究. Drori 等^[13]研究证实,与清灌土壤相比,污灌土壤对阿特拉津的吸附能力显著降低,解吸能力增强,他们认为这是由于较高浓度的有机质胶体通过化学和物理作用改变了原来土壤有机质性质,减少并“锁住”土壤的活性位点,打乱了活性位点原子的空间排列,从而阻碍了土壤对有机污染物的吸附; 熊巍等^[14]研究了有机质胶体对红黏田吸附菲的影响,结果表明低浓度有机质胶体能与污染物发生共吸附或累积吸附促进土壤对污染物的吸附,高浓度胶体对污染物有增溶作用抑制土壤对污染物的吸附; 王志霞等^[15]研究了有机质胶体对菲在两种沉积物上的吸附解吸性能的影响,结果发现有机质胶体能明显抑制沉积物对菲的吸附,且有机质含量较高的沉积物对菲的吸附能力明显较强; 谢黎等^[16]研究了 3 种低分子量有机酸(柠檬酸、苹果酸和草酸)对紫色土吸附菲的影响,结果发现这 3 种有机酸均能显著降低紫色土吸附菲的速率,他们认为有机质胶体会促进土壤有机质的溶出,使土壤自身吸附位点变少,最终表现为抑

制对有机污染物的吸附. 可见,有机质胶体对有机污染物在多孔介质中迁移的影响既可以表现为促进作用^[10,11,13~16],又可以表现为抑制作用^[10,12,14],这种影响不仅与污染物本身的性质有关,也与介质土及有机质胶体的类型有关. 事实上,虽然目前有不少学者对有机质胶体影响土壤吸附有机污染物的课题展开研究,但是主要集中在研究来源不同的天然有机质胶体所产生的影响,对胶体存在时介质性质对污染物迁移产生的影响还鲜见报道,且对产生影响的原因说法各异,尚无定论,对有机污染物在含有胶体的土壤/沉积物中的迁移转化规律缺乏完整的理论体系.

因此,为探究有机质胶体对 PPCPs 类污染物在多孔介质中的迁移影响,本研究以商用腐殖酸制备有机质胶体,以卡马西平为目标污染物,分别开展了石英砂、标准土和自然土这 3 种介质的模拟柱实验,尝试探讨不同介质中有机质胶体对污染物迁移的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验中, CBZ 标准品购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度为 99.5%. 其结构和理化性质见表 1. 腐殖酸为化学纯,购自国药集团化学试剂有限公司. 其余材料有: 甲醇(色谱纯, Dimak, 美国)、氯化钠(优级纯, 北京化工厂)、硝酸银(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂)、铬酸钾(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂).

3 种介质土分别为石英砂、标准土、自然土. 其中,石英砂选用 100~200 目的分析纯石英砂,购自国药集团化学试剂有限公司. 标准土选用 GBW07427 华北平原(GSS-13)标准土. 自然土采自北京市东南郊大兴区老观里村林中,将采得的土手动搅拌 30 min 至混合均匀,自然风干,过 2 mm 筛,以备实验柱装填. 3 种介质土的基本理化性质见表 2. 3 种介质均没有 CBZ 检出.

CBZ 储备液配制: 用分析天平称取 0.10 g 卡马西平粉末倒入 1 L 棕色容量瓶,用移液器向容量瓶中添加 2 mL 甲醇振荡至卡马西平溶解,加超纯水定容,即配成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的卡马西平储备液.

腐殖酸胶液配制: 称取 10 g 腐殖酸倒入容量为 2 L 的烧杯中,注满去离子水,将其 pH 调节至 10 助溶,用玻璃棒充分搅拌; 将烧杯放入超声波仪,超声 30 min,使腐殖酸水溶性部分充分溶解入

水中；用溶剂过滤器进行抽滤，滤膜采用孔径为 0.45 μm 水系滤膜，将其滤出液作为实验用腐殖酸胶体原液。

供水溶液配制：将 CBZ 与腐殖酸胶体储备液分别稀释为 2 mg·L⁻¹ 和 5 mg·L⁻¹ 的使用液，后将二者混合，加入背景溶液，作为实验柱供水溶液。

表 1 CBZ 理化性质^[17]

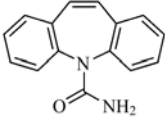
Table 1 Physiochemical properties of CBZ								
CAS	分子式	结构式	pK _a	相对分子质量	熔点/℃	沸点/℃	溶解度 (25℃) /mg·L ⁻¹	lgK _{ow}
298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O		13.9	236.27	162.35	410.02	125.0 ± 2	2.45

表 2 各土样基本理化性质

Table 2 Physiochemical properties of soils													
项目	pH	有机质 /%	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔径 /nm	CEC ¹⁾ /cmol·kg ⁻¹	黏土矿物 /%	硅酸盐 矿物/%	石英 /%	碳酸盐 矿物/%	机械组成/%			
										黏粒	粉粒	细砂	中粗砂
自然土	6.9	1.6	13.81	7.05	9	10	25	60	5	12.65	5.81	57.67	23.88
标准土	7.2	1.2	11.62	12.49	10	10	30	55	5	23.45	20.01	56.35	0.19
石英砂	7.2	<0.5	1.22	4.11	<1	0	0	100	0	1.44	1.20	19.55	77.81

1) 阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)：指土壤介质所能吸附各种阳离子的总量,其数值以每千克干土中含有全部阳离子的总量来表示,即 cmol·kg⁻¹

1.2 实验装置与运行

设计实验柱内径为 5 cm,高 26 cm,其中有效填充高度为 20 cm,上下各 3 cm 玻璃珠作为缓冲层,防止水流冲击和介质流失。为避免优先流,装填前将实验柱内壁打毛。如图 1 所示连接实验装置。实验中采用从下往上饱水方式,用蠕动泵定流量供水,设置进水流量为 50 μL·min⁻¹。

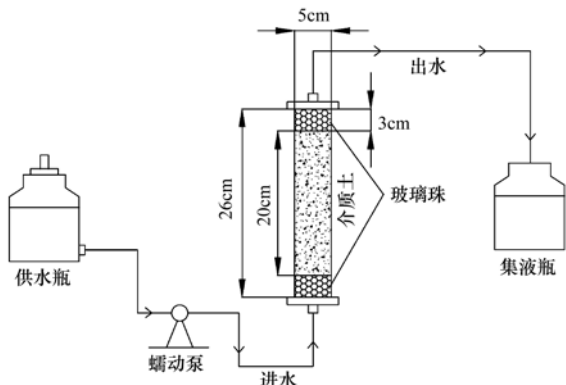


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Diagram of experimental device

将 3 种介质土采用干堆法装填各实验柱。柱子装填完毕后,先从上口通水,直至去离子水升至介质土顶端,记录用水体积,然后继续通入去离子水,去除可能裹入的空气,以达到饱和状态。停止通水,让去离子水自流,至不再有水流出时记录出水体积,记作各柱子有效孔隙体积。表 3 为各柱装填参数及实

验控制条件。本实验中,通过比较柱 2、3、4 的结果可分析在有机质胶体存在时介质理化性质对 CBZ 迁移的影响,分析柱 1、2 的结果探讨有机质胶体对 CBZ 在石英砂中迁移的影响。

在测试完有效孔隙体积后,进行 NaCl 溶液(0.01 mol·L⁻¹) 穿透实验,来计算柱子弥散系数。氯离子采用硝酸银滴定法测定。

氯离子穿透完成后,继续通去离子水,至柱子中无氯离子。向柱子中通入背景溶液 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaN₃ 抑菌,而后在原进水溶液中加入 CBZ 和腐殖酸胶液,开始进行 CBZ 穿透实验,定期取样测试。待出水 CBZ 浓度达到稳定,进水改为背景溶液,进行解吸实验,定期取样测试。

表 3 实验柱装填参数及实验控制条件

Table 3 Loading parameters and conditions of experimental columns					
类型	项目	柱号			
		1	2	3	4
柱子装填参数	种类	石英砂	石英砂	标准土	自然土
	总量/g	472	455	480	505
	容重/g·cm ⁻³	1.20	1.16	1.22	1.29
	孔隙度/%	53.71	55.74	31.17	43.72
	有效孔隙体积/mL	17.5	16.5	16.0	22.8
	有效孔隙度/%	4.46	4.20	4.07	5.81
实验控制条件	pH	7.3			
	CBZ 浓度/mg·L ⁻¹	2			
	背景溶液及浓度 /mol·L ⁻¹	NaN ₃ 0.01			
	腐殖酸组分	无	原液	原液	原液
	腐殖酸浓度/mg·L ⁻¹	0	5	5	5

本实验结束后将柱子拆解,取不同深度土样检测其中 CBZ 的滞留量。

本实验过程中,根据每次取样污染物检出浓度调整取样间隔时间。

1.3 测试方法与质量控制

CBZ 测试方法:采用高效液相色谱(日本岛津公司 HPLC-20AT)测定。仪器参数及控制条件如下:Agilent XAD-C18 色谱柱(4.6mm×150mm);流动相乙腈 60%,超纯水 40%;流速 1.0 mL·min⁻¹;柱温 30℃,进样量 10 μL,CBZ 在 5~200 μg·L⁻¹ 和 0.2~2 mg·L⁻¹ 时浓度与色谱峰面积有良好的线性关系,保留时间为 4.5 min。高浓度线性回归方程为: $y = 33.51x + 233.56$, $R^2 = 0.9993$,低浓度线性回归方程为: $y = 32.561x + 68.339$, $R^2 = 1$ 。仪器检出限为 3.9 μg·L⁻¹,定量限为 15.6 μg·L⁻¹。检测方法对低浓度(40 μg·L⁻¹)检测所得 RSD 为 2.4%;对高浓度(1 mg·L⁻¹)测试结果为 0.25%。

1.4 数值拟合

采用美国盐土实验室开发的 CXTFIT2.0 软件研究一维土壤溶质运移拟合计算。其中,CDE 数学模型是研究土壤介质中污染物迁移转化和环境归趋定量关系的数学表达式,包括平衡和非平衡模型。

平衡模型描述的是稳流条件下,溶质在均匀介质中的一维运移过程,本实验氯离子穿透解吸曲线采用平衡 CDE 模型拟合,其控制方程见式(1)。

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} - \mu c \quad (1)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (2)$$

$$P = \frac{vL}{D} \quad (3)$$

$$D = \frac{v^3(t_{0.84} - t_{0.16})^2}{8L} \quad (4)$$

式中, c :液相中溶质浓度(μg·mL⁻¹); D :溶质在水中扩散-弥散系数(cm²·h⁻¹),计算式见式(4),式中 $t_{0.84}$ 与 $t_{0.16}$ 分别为氯离子穿透过程中 c/c_0 达到 0.84 和 0.16 时的时间,将实际计算值代入 CXTFIT 软件进行拟合校正; R :阻滞因子(无量纲),平衡 CDE 拟合时固定为 1,计算式见式(2); v :孔隙水平均流速(cm·h⁻¹); t :时间(h); z :污染物随时间移动的距离(cm); μ :一阶降解速率常数(h⁻¹),因本实验进行了抑菌处理,不存在微生物降解有机物问题,故此处该值应为 0; P :Peclet 数(无量纲)计算式见式(3); L :介质土层高度(cm)。

氯离子穿透曲线及拟合结果见图 2,拟合所得

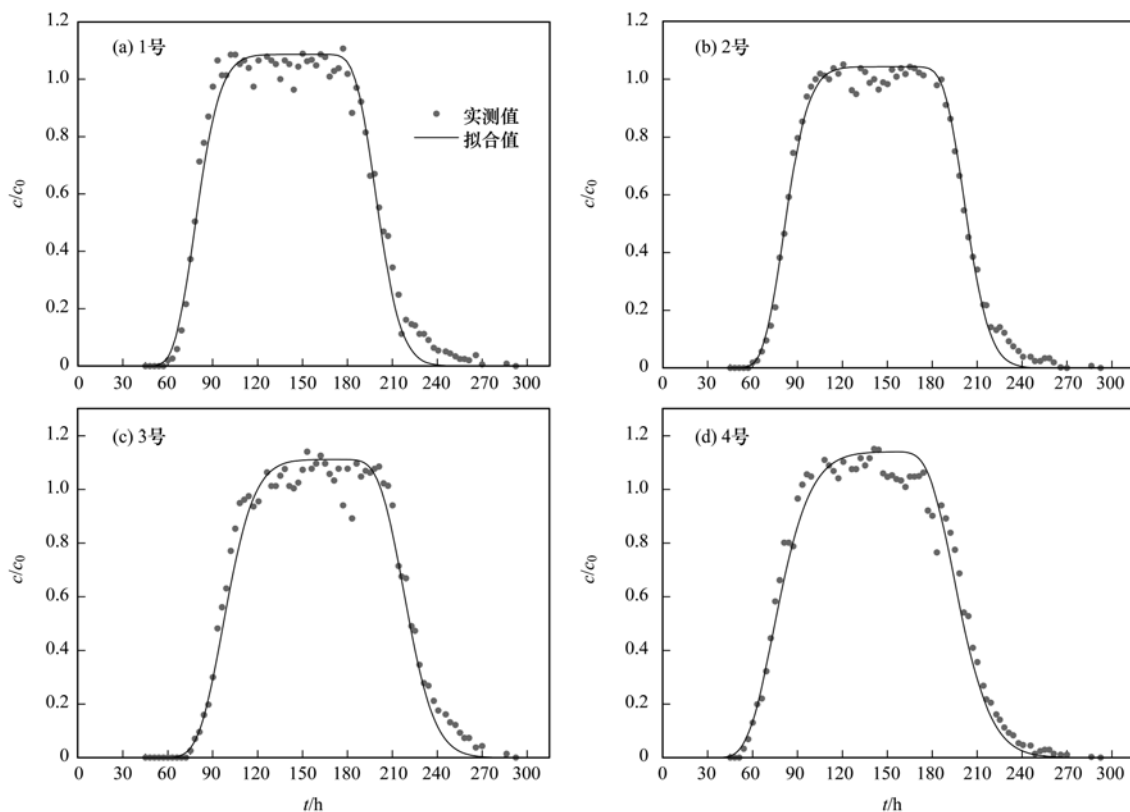


图 2 氯离子穿透曲线及拟合

Fig. 2 Breakthrough and fitting curves of Cl⁻ in experimental columns

参数见表 4。计算结果显示, 4 根柱子溶液流速有一定的差异, 主要原因是实验柱在人工装填过程中并不能控制完全一致。Koestel 等^[18]统计研究了 65 组穿透曲线的数据库发现, 当 λ 高达 19.28 cm 时, 通常出现优先流, 本实验所有 λ 值都小于 0.5, 确定无

优先流出现, 可以继续进行污染物穿透实验。且有研究表明当 Peclet 数 >6 时, 纵向运移过程中, 机械弥散的作用占主导, 分子扩散作用可忽略不计, 因此使用氯离子的 D 值来进行 CBZ 的穿透曲线拟合是可行的。

表 4 各实验柱氯离子穿透拟合参数

Table 4 Breakthrough and fitting parameters of Cl ⁻ in experimental columns						
柱号	计算孔隙流速 /cm·h ⁻¹	弥散系数 D /cm ² ·h ⁻¹	流速 v /cm·h ⁻¹	相关系数 r^2	弥散性 ($\lambda = D/v$) /cm	Peclet 数
1	0.256 1	0.096 93	0.322 4	0.982 8	0.300 7	66.52
2	0.243 9	0.086 57	0.312 4	0.991 5	0.277 1	72.17
3	0.212 7	0.076 48	0.259 6	0.978 9	0.294 6	67.89
4	0.272 6	0.202 90	0.327 8	0.975 9	0.619 0	32.31

溶质在土壤中的运移过程受各种物理化学因素的影响, 从而使平衡 CDE 模型不能很好地模拟土壤中溶质的运移, 因此出现了非平衡模型。非平衡模型包括两点和两区非平衡模型, 分别用来说明溶质运移过程中的化学非平衡和物理非平衡过程, 二者控制方程都可用式(5)和式(6)表示。CBZ 吸附解吸曲线采用两点非平衡模型(two-site chemical nonequilibrium model, TSM)进行拟合, 该模型将吸附位点分为溶质瞬时吸附的平衡吸附位点和溶质以一级动力学发生吸附的非平衡吸附位点。

氯离子作为保守离子, 在介质中吸附降解作用微弱可忽略不计, 本实验用氯离子刻画各实验柱的水力学参数; 并在后面卡马西平的穿透拟合中, 用氯离子穿透得到的参数对由于介质而造成的流速及弥散系数等参数变化的问题进行了校正。校正方法: 将氯离子实验结果用两区非平衡模型拟合, 拟合时固定流速得到非平衡模型的弥散系数, 最后用得到的水力运动参数(v 和 D)对卡马西平 TSM 拟合进行校正。氯离子示踪实验为实验柱填充情况提供了数据依据, 为后期卡马西平穿透实验的相关参数计算提供数据支持。

$$\beta R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z} - \omega(c_1 - c_2) - \mu_1 c_1 \quad (5)$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial c_2}{\partial t} = \omega(c_1 - c_2) - \mu_2 c_2 \quad (6)$$

式中, c_1 和 c_2 分别代表平衡和非平衡吸附位点的浓度; μ_1 和 μ_2 分别代表平衡和非平衡吸附位点的一阶降解速率常数(h⁻¹), 本研究中该值为 0; β 为吸附点在瞬时和速率受限区域或流动区域和停滞区域的分配系数; ω 为 Damkohler 无量纲数, 表示水动力驻留时间与吸附特征时间的比率。两点非平衡模型中的 β 与 ω 的计算式分别见式(7)与(8)。

$$\beta = \frac{\theta + f\rho_b K_d}{\theta + \rho_b K_d} \quad (7)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1 - \beta)RL}{v} \quad (8)$$

式中, f 为平衡吸附位点瞬时吸附的吸附质分数; α 为非平衡吸附位点的一级动力学系数。

2 结果与讨论

2.1 介质土性质对 CBZ 吸附过程的影响

本实验中所有柱子均加入同浓度 NaN₃ 溶液, NaN₃ 为抑菌剂, 避免微生物作用对实验结果造成影响。将 CBZ 穿透曲线经 TSM 模型进行拟合, 并用氯离子拟合得到的流速与弥散系数等水力参数进行校正, 以消除溶质运移水力参数变化对实验结果的影响。结果如图 3 所示, 各曲线拟合结果见表 5。

表 5 各柱 TSM 模型拟合参数及 CBZ 分配系数计算值¹⁾

Table 5 TSM model fitting parameters and calculated partition coefficient values of CBZ in experimental columns							
柱号	v /cm·h ⁻¹	D /cm ² ·h ⁻¹	β	ω	阻滞因子 R	相关系数 r^2	q_e/c_{in} /L·kg ⁻¹
1	0.322 4	0.096 95	0.882 6	0.020 6	1.500	0.980 6	1.41
2	0.312 4	0.086 53	0.657 6	0.012 5	1.530	0.994 9	1.56
3	0.259 6	0.076 33	0.722 9	0.015 0	3.842	0.994 6	2.16
4	0.327 8	0.203 10	0.712 4	0.016 5	5.706	0.990 2	2.54

1) q_e/c_{in} 为各实验柱中 CBZ 实际吸附量与进水浓度之比, 表示各介质柱对 CBZ 的吸附能力

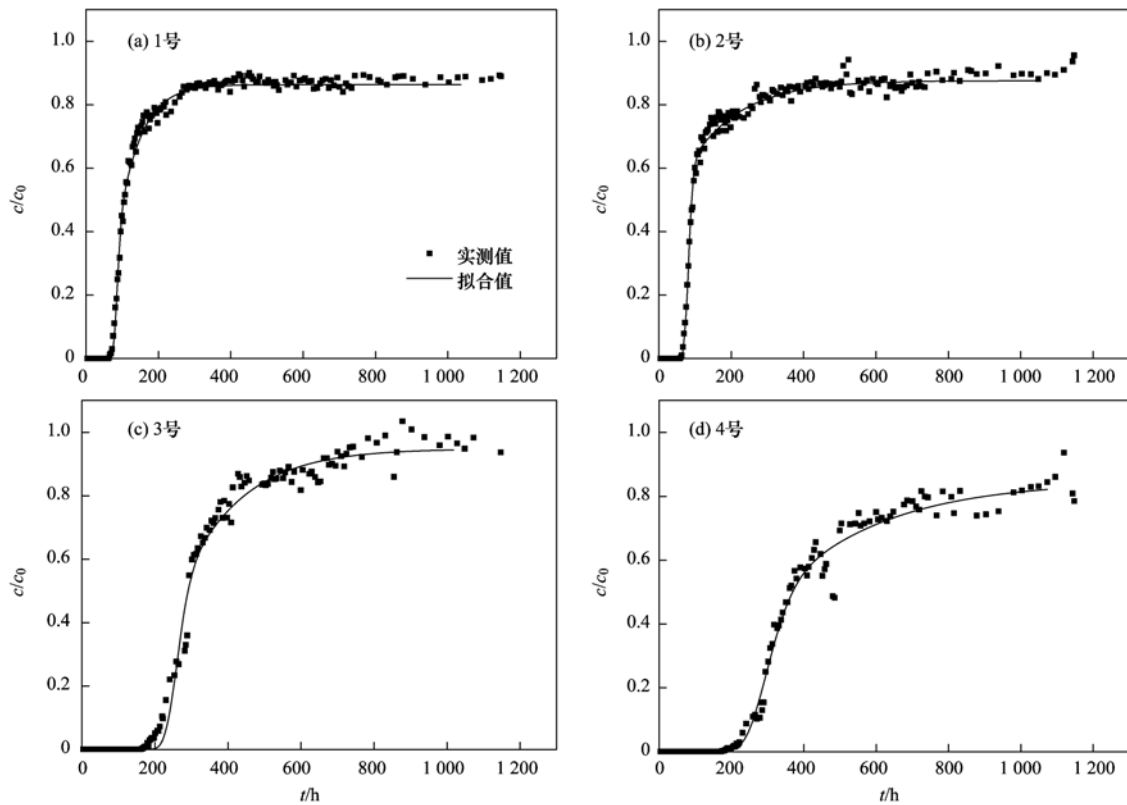


图3 校正后CBZ穿透曲线及其拟合图

Fig. 3 Breakthrough and fitting curves after correction of CBZ in experimental columns

图3显示,随时间推移,柱1、2在40 h后检出,而柱3、4检出时间在200 h左右;柱1和2在40~150 h,卡马西平出水浓度快速上升,150~400 h,卡马西平浓度呈缓慢上升状态,浓度变化趋于平缓,在400 h以后基本保持稳定;柱3和4在200~400 h卡马西平出水浓度上升最快,但慢于1、2,400 h之后,卡马西平浓度呈持续缓慢上升状态,此时柱3略快于4.说明CBZ在各介质中的吸附可分为快速吸附阶段和慢速吸附阶段;在标准土与自然土中迁移远慢于石英砂;且自然土比标准土更难穿透.

阻滞因子是描述污染物吸附解吸作用的重要参数,吸附作用使污染物的迁移速度比平均水流速度降低 R 倍,说明吸附对污染物的迁移有滞留作用.结合表5,可以发现各柱中CBZ的穿透都受到不同程度的阻滞,该作用在石英砂、标准土、自然土中的表现程度依次增强.

CBZ在介质中迁移受到阻滞,可能与溶质在介质中的弥散作用及二者间相互作用有关,但考虑到标准土弥散作用弱而阻滞能力强的情况,因此分析阻滞作用主要是由于有机质胶体-介质土系统对污

染物的吸附作用.为进一步比较3种介质的吸附能力,按式(9)分别计算了各介质中CBZ的吸附量,由于实验过程中发现进水CBZ的浓度有一定波动,因此为了抵消不同实验柱进水卡马西平浓度(c_{in})差异引起的误差,将平衡吸附量的结果除以进水平均浓度得到 q_e/c_{in} .计算结果见表5.

$$q_e = \frac{c_{in}V_{in} - c_{out}V_{out} - c_{in}\theta_s}{M} \quad (9)$$

式中, q_e 为实验柱中卡马西平衡吸附量, μg ; c_{in} 和 c_{out} 为流入和流出实验柱的卡马西平浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; V_{in} 和 V_{out} 为流入流出实验柱的卡马西平的体积,L; θ_s 为饱和土壤含水量,L; M 为实验柱中介质土的干重,g.

吸附能力计算结果表明,标准土和自然土的吸附能力远大于石英砂,自然土最高.可以确定3种介质中自然土对胶体和污染物的吸附能力最强,而石英砂最弱.以上均说明,胶体存在时,CBZ在3种介质中的穿透表现出明显的差异性,这与介质土理化性质及吸附质的性质密切相关.

首先,自然土的比表面积最大,标准土的孔径最

大,石英砂比表面积和孔径均最小;其次,自然土中的黏粒及粉粒含量均低于标准土,石英砂最低;第三,自然土中的有机质含量最高,标准土次之,而石英砂中基本不含有机质。

因此,在吸附过程中,自然土与污染物及胶体之间大的接触面积宏观上有利于自然土的吸附作用,同时三者之间也可以发生微观上的相互作用。

CBZ 作为一种疏水性有机物,因带有氨基而表现弱碱性;腐殖酸胶体是以疏水芳香化合物为核心的多种有机化合物通过氢键聚合而成的具有三维结构的大分子聚合物,内部为疏水区,外部为带有酚羟基、羧基等极性官能团的亲水区^[19]。CBZ 可以通过氢键、共价键等作用与亲水区中极性官能团结合,也可以嵌入疏水区中与之形成疏水键^[9, 11, 20~23],最终成为复合体。腐殖酸胶体极性组分会和矿物极性表面发生配体交换、氢键、阳离子桥等作用,形成稳定的矿物-有机质胶体复合物,其中胶体上羧基和矿物表面羟基官能团的结合是其在矿物上吸附的主要机制^[24~26]。同时,有机质胶体与污染物形成的复合体也能够与矿物表面结合,从而抑制 CBZ 的迁移。

本实验所用标准土与自然土中存在的有机质与黏土矿物等,是土壤/沉积物中性质最为活跃的部分,对污染物的迁移转化有重要影响。有研究发现,土壤和沉积物吸附活性位点分布于 3 个域,即矿物质、高度松散的无定形有机质和致密的有机质,有机污染物首先吸附在暴露的矿物质表面并在无定形有机质里分配,在这两个域达到表观分配平衡后,便向第三个域缓慢扩散^[27]。另外,矿物表面和边缘也可以通过氢键,范德华力或者是或强或弱的疏水作用力吸附水中污染物^[28]。因此,结合实验结果可以认为标准土和自然土中矿物质和有机质对污染物的吸附行为起主要作用。

从表 5 可以发现自然土的吸附能力强于标准土,结合表 2 中二者黏土矿物含量相同,且自然土黏粒含量和 CEC 以及孔径均小于标准土,说明自然土吸附能力强主要归因于土壤有机质含量较高。王磊等^[29]认为当土壤有机质含量达到土壤干重的 0.1% 以上时,土壤有机质就成为疏水性有机物的主要吸附剂。Chefetz 等^[30]发现卡马西平和双氯芬酸在有机质含量较高的土壤中比在有机质含量低的土壤中迁移缓慢得多。一些学者也发现有机质含量高的土壤对有机污染物的吸附能力强于有机质含量低的土壤,且有机碳含量高的土壤样品对 PPCPS 的吸

附表现出更长的平衡时间^[31~33]。土壤中有机质按性质可分为两大类:一类是高度无定形肿胀的组分且分布着低能吸附位点,另一类是结构紧实有序的组分且分布着高能吸附位点^[34~36],这两类吸附位点均会影响污染物的迁移,吸附于前者的污染物易解吸,吸附于后者则难解吸^[37]。有学者分别研究了菲在含软碳腐殖酸的土壤和含硬碳干酪根页岩上的吸附解吸行为,发现以软碳为主的土壤吸附疏水性有机物的能力明显弱于以硬碳为主的土壤^[38]。以上均说明有机质是土壤中的主要吸附剂,对污染物的迁移速率起主要控制作用,其中高能吸附位点与污染物的结合能力强于低能吸附位点。

另外,本实验发现柱 1 中 CBZ 的迁移在无机质胶体存在时也受到阻滞,说明石英砂与污染物之间也发生相互作用。石英砂的主要成分为 SiO₂,与水接触时,其表面会发生羟基化反应形成硅烷醇基团(Si—OH)^[39, 40],该基团能够与 CBZ 的氨基结合并将其吸附。柱 1、2 的穿透曲线形态基本一致,阻滞因子及吸附量也基本相同,说明石英砂柱中有机质胶体对 CBZ 的吸附过程无明显影响。

2.2 介质土性质对 CBZ 解吸过程的影响

当 CBZ 出水浓度稳定一段时间后,实验进行到 1 200 h 时将初始溶液换为背景溶液继续进行解吸实验。解吸结果同样用氯离子非平衡拟合的水力参数对卡马西平 TSM 拟合进行校正,结果如图 4 所示,拟合参数见表 6。随着背景溶液通入,解吸开始时,CBZ 浓度在 1 200~1 400 h 出现瞬时上升接着迅速降低,解吸非常缓慢,2 000 h 左右仍有污染物检出。结合图 2 中氯离子在解吸 130 h 左右已解吸完成,可见图 4 中 CBZ 解吸明显滞后,出现拖尾,说明存在着一定的化学非平衡吸附^[41, 42]。

表 6 CBZ 解吸 TSM 模型拟合参数
Table 6 TSM model fitting parameters of CBZ during desorption process

柱号	β	ω	阻滞因子 R	相关系数 r^2
1	0.664 3	0.017 5	1.802	0.996 9
2	0.669 0	0.014 6	1.519	0.995 5
3	0.364 0	0.179 0	2.747	0.988 0
4	0.446 9	0.036 6	3.673	0.930 5

CBZ 在石英砂中很容易解吸,速度很快;标准土和自然土解吸滞后,且在自然土中解吸明显慢于标准土。解吸稳定一段时间后,CBZ 出水浓度并不能达到 0,发生拖尾,说明有部分 CBZ 滞留于介质

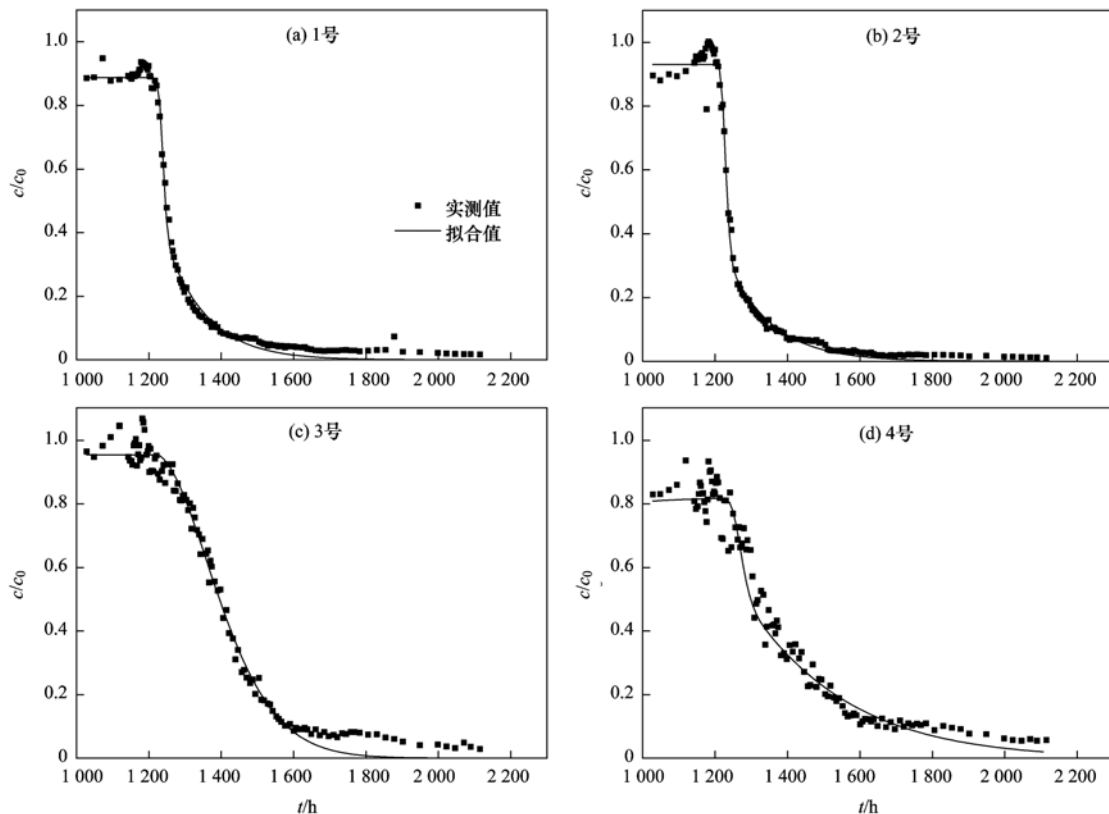


图4 CBZ 解吸及 TSM 校正曲线

Fig. 4 TSM model fitting curves of CBZ during desorption process

中. 这是因为标准土与自然土中有机质及黏粒等吸附剂含量比较高, 吸附于其中的 CBZ 不易脱附. 结合表 6, CBZ 在各介质中的解吸阻滞因子也呈现出非砂柱大于砂柱的现象, 且自然土的阻滞作用强于标准土, 由于标准土的黏粒及粉粒含量均高于自然土, 因此出现此现象应与自然土中有机质含量较高有关. 李俊国等^[43]研究也发现, 土壤中芘的解吸率明显与土壤有机质含量有关, 有机质含量越高, 土壤对芘的滞留能力越强, 吸附的芘越不容易重新释放到液相中.

为进一步比较 3 种介质对 CBZ 的解吸滞留能力, 实验完成后将柱子拆解并对不同深度土壤介质中污染物提取后测定, 结果见图 5. 显然, 自然土中 CBZ 滞留量最多, 其次是标准土, 石英砂中最少, 这也说明了 3 种介质在加入有机质胶体后对污染物截留能力的强弱.

针对污染物解吸迟滞现象, 有学者认为微孔的吸着是造成解吸迟滞现象的直接原因, 即溶液中的溶质分子在吸附过程中可以通过热力学作用使土壤有机质中孔洞扩张, 形成新的内在吸附表面, 吸附质

可能会通过扩散作用进入微孔中, 迫使微孔孔径变大并发生变形; 在解吸过程中, 吸附质离开其填充的微孔以及微孔的自我恢复都存在滞后现象, 从而导致孔隙中存在自由孔隙, 进一步增加吸附质向孔隙外部扩散的阻力, 造成一部分分子不能被解吸^[44, 45], 且吸附于致密有机质中的溶质分子更难解吸^[27, 38]. 也有学者发现进入到有机质微孔中的非分子吸附在微孔内部的高能位点后被禁锢在孔内不能解吸下来^[28], 并且有机质聚合程度越高, 污染物解吸滞后程度越大, 解吸速率越慢^[46]. 所以说, 自然土中有机质是阻碍 CBZ 解吸滞留的主要原因, 而疏松型与致密型有机质的贡献大小, 还需要进一步研究.

柱 2 中 CBZ 的滞留量以及解吸阻滞因子均略小于柱 1, 说明胶体与污染物复合体的形成在一定程度上有利于污染物的解吸.

2.3 CBZ 迁移的概念性模型及存在问题

结合实验现象及以上分析结果, 推测当有机质胶体存在时, 介质中各物质间的相互作用如下.

(1) 石英砂柱中, CBZ 可能发生两种作用:

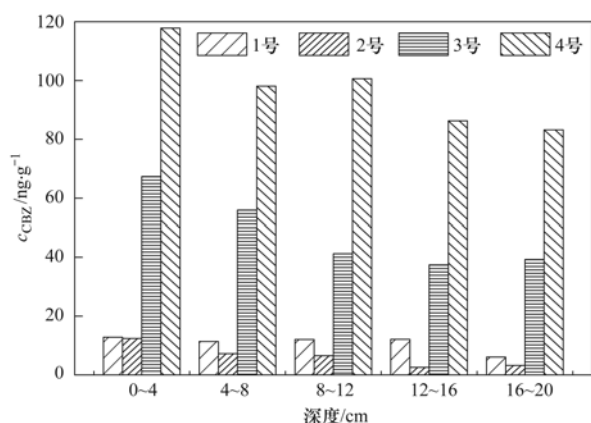


图5 各柱距进水口不同高度 CBZ 滞留量

Fig. 5 Retention volume of CBZ at different heights

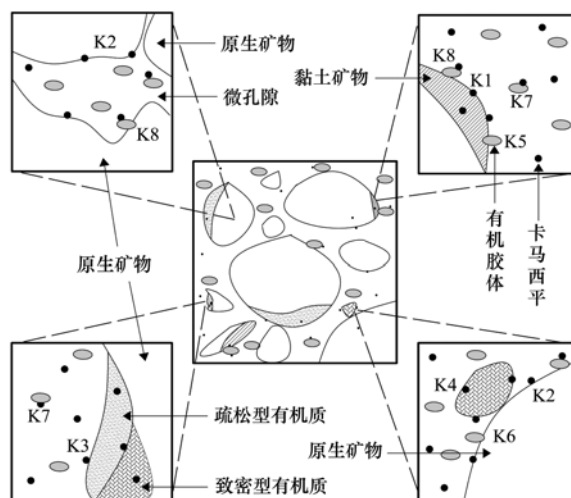
①与石英砂表面的硅烷醇基团结合;②与胶体结合形成复合体.前者抑制污染物迁移,后者对CBZ有一定增溶作用,有利于CBZ的解吸,但对吸附过程并没有明显影响,说明在吸附过程中主导作用是第一种作用,解吸过程第二种作用占主导地位.

(2)标准土/自然土柱中,有机质胶体中带有羧基、酚羟基等极性官能团的组分与矿物极性表面发生氢键、配体交换等作用,形成稳定复合体.污染物进入系统后可能发生5种作用:①与有机质胶体-矿物复合体结合,②通过氢键、疏水作用等直接吸附在土壤黏土矿物表面,③通过与石英砂表面硅烷醇基团结合后吸附,④吸附于土壤有机质中的高能/低能吸附位点,⑤与游离态胶体结合形成胶体—卡马西平复合体.前4种作用均能够促进介质对污染物的吸附,抑制污染物的迁移;而第5种作用则可以促进迁移.

针对有机质胶体和污染物在介质中的迁移情况,提出如图6所示的作用模型.

从上述概念性模型可以看出,多孔介质中有机质胶体对有机污染物的迁移是促进还是抑制,主要取决于在其系统条件下的主导作用,因此,进一步探索抑制作用与促进作用的发生条件以及二者发生相互转换的条件就显得尤为重要了.

由于本实验缺乏自然土/标准土柱在不通入腐殖酸胶体情况下的对照实验,因此难以区分这两种介质中人为加入的有机质胶体与土柱内自生有机质胶体的作用,尚不能揭示由人为活动产生的有机质胶体对污染物在多孔介质中迁移的影响,有待于进一步工作解决.



K1: 黏土矿物表面通过氢键、疏水作用等吸附卡马西平分子; K2: 原生矿物表面的极性键与卡马西平结合; K3: 土壤疏松型有机质中的低能吸附位点吸附卡马西平分子,该作用易解吸; K4: 土壤致密型有机质中的高能吸附位点吸附卡马西平分子,该作用不易解吸; K5: 有机质胶体极性组分与黏土矿物表面结合形成稳定的矿物-有机质胶体复合物; K6: 原生矿物表面极性键与有机质胶体结合; K7: 液相中,有机质胶体微聚体与卡马西平分子形成复合体; K8: 有机质胶体-卡马西平复合体吸附在矿物表面

图6 污染物在含有机质胶体土壤中的迁移模型

Fig. 6 Migration model of pollutants in soil containing organic colloid

3 结论

(1)描述一维溶质运移的两点非平衡模型能够较好模拟CBZ在各介质土中的迁移过程,说明污染物迁移过程中与介质间发生了化学非平衡吸附,即包括瞬时吸附和符合一级动力学特点的速率受限吸附.

(2)CBZ能够与石英砂表面的硅烷醇基团结合,因此其在无胶体的石英砂柱中迁移也会受到一定程度抑制($R = 1.5$);有机质胶体加入后,对迁移的抑制作用无明显变化($R = 1.53$),但胶体容易与CBZ形成复合体,起到增溶作用,一定程度上有利于CBZ的解吸.

(3)有机质胶体存在时,自然土和标准土对CBZ迁移的抑制强度、吸附量和解吸滞留量均明显高于石英砂柱,阻滞因子分别是石英砂柱的3.8倍和2.5倍,解析过程中自然土和标准土的滞后和拖尾现象也比石英砂柱明显,说明土壤有机质及黏土矿物对CBZ的吸附阻滞作用贡献大,其中有机质的贡献更高.

参考文献:

- [1] Pan B, Ning P, Xing B S. Part V-sorption of pharmaceuticals and personal care products [J]. Environmental Science and

- Pollution Research, 2009, **16**(1): 106-116.
- [2] 胡洪营, 王超, 郭美婷. 药品和个人护理用品 (PPCPs) 对环境的污染现状与研究进展[J]. 生态环境, 2005, **14**(6): 947-952.
- Hu H Y, Wang C, Guo M T. The present status of environmental pollution by pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)[J]. Ecology and Environment, 2005, **14**(6): 947-952.
- [3] 王丹, 隋倩, 吕树光, 等. 黄浦江流域典型药物和个人护理品的含量及分布特征[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(7): 1897-1904.
- Wang D, Sui Q, Lv S G, *et al.* Concentrations and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in Huangpu River[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(7): 1897-1904.
- [4] 王兰君, 王金花, 朱鲁生, 等. 4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1568-1575.
- Wang L J, Wang J H, Zhu L S, *et al.* Influence of four kinds of PPCPs on micronucleus rate of the root-tip cells of *vicia-faba* and garlic[J]. Environmental Science, 2016, **37**(4): 1568-1575.
- [5] Asadi-Pooya A A. Risk factors for carbamazepine-induced leukopenia in children and adolescents[J]. Journal of Pediatric Neurology, 2005, **3**(4): 233-235.
- [6] Shirazi E, Torabian A, Nabi-Bidhendi G. 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, 2013, **41**(11): 1062-1072.
- [7] Almeida Â, Calisto V, Esteves V I, *et al.* Presence of the pharmaceutical drug carbamazepine in coastal systems: effects on bivalves[J]. Aquatic Toxicology, 2014, **156**: 74-87.
- [8] 赵晓丽, 毕二平. 水溶性有机质对土壤吸附有机污染物的影响[J]. 环境化学, 2014, **33**(2): 256-261.
- Zhao X L, Bi E P. Effects of dissolved organic matter on the sorption of organic pollutants to soils [J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(2): 256-261.
- [9] Persson Y, Hemström K, Öberg L, *et al.* 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, 2008, **71**(6): 1035-1042.
- [10] 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.
- [11] Zou Y H, Zheng W. Modeling manure colloid-facilitated transport of the weakly hydrophobic antibiotic florfenicol in saturated soil columns [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(10): 5185-5192.
- [12] 乔肖翠, 何江涛, 杨蕾, 等. DOM 及 pH 对典型 PAHs 在土壤中迁移影响模拟实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(5): 943-950.
- Qiao X C, He J T, Yang L, *et al.* Influences of DOM and pH on PAHs migrations in soil columns [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(5): 943-950.
- [13] Drori Y, Aizenshtat Z, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater[J]. Soil Science Society of America Journal, 2005, **69**(6): 1703-1710.
- [14] 熊巍, 凌婉婷, 高彦征, 等. 水溶性有机质对土壤吸附菲的影响[J]. 应用生态学报, 2007, **18**(2): 431-435.
- Xiong W, Ling W T, Gao Y Z, *et al.* Effects of dissolved organic matter on phenanthrene adsorption by soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, **18**(2): 431-435.
- [15] 王志霞, 葛小鹏, 晏晓敏, 等. 溶解性有机质对菲在沉积物上吸附与解吸性能的影响[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(1): 105-112.
- Wang Z X, Ge X P, Yan X M, *et al.* Effects of dissolved organic matters (DOMs) on the sorption and desorption behaviors of phenanthrene by sediments[J]. China Environmental Science, 2012, **32**(1): 105-112.
- [16] 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 等. 3 种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响[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.
- [17] 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.
- [18] Koestel J K, Norgaard T, Luong N M, *et al.* Links between soil properties and steady-state solute transport through cultivated topsoil at the field scale[J]. Water Resources Research, 2013, **49**(2): 790-807.
- [19] Rádi J, Stéger D, Marton A, *et al.* Interactions of 2, 2'-bipyridine herbicide intermediate with humic acid[J]. Green Processing and Synthesis, 2014, **3**(2): 155-161.
- [20] Mott H V. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: evaluation of the database of K_{doc} values [J]. Advances in Environmental Research, 2002, **6**(4): 577-593.
- [21] Klaus U, Mohamed S, Volk M, *et al.* Interaction of aquatic substances with anilazine and its derivatives: the nature of the bound residues[J]. Chemosphere, 1998, **37**(2): 341-361.
- [22] Ruiz S H, Wickramasekara S, Abrell L, *et al.* Complexation of trace organic contaminants with fractionated dissolved organic matter: implications for mass spectrometric quantification [J]. Chemosphere, 2013, **91**(3): 344-350.
- [23] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, **15**(2): 326-330.
- Ling W T, Xu J M, Gao Y Z, *et al.* Influence of dissolved organic matter (DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soils [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004, **15**(2): 326-330.
- [24] 凌婉婷, 高彦征, 徐建明, 等. 矿物对溶解性有机质及其不同组分的吸附作用[J]. 土壤学报, 2009, **46**(4): 710-713.
- Ling W T, Gao Y Z, Xu J M, *et al.* The sorption of dissolved organic matters by soil clay minerals[J]. Acta Pedologica Sinica, 2009, **46**(4): 710-713.
- [25] Navon R, Hernandez-Ruiz S, Chorover J, *et al.* Interactions of carbamazepine in soil: effects of dissolved organic matter[J]. Journal of Environmental Quality, 2011, **40**(3): 942-948.

- [26] Conte P, Abbate C, Baglieri A, *et al.* Adsorption of dissolved organic matter on clay minerals as assessed by infra-red, CPMAS ^{13}C NMR spectroscopy and low field T_1 NMR relaxometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, **42**(8): 972-977.
- [27] Weber W J Jr, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, **26**(10): 1955-1962.
- [28] Oren A, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments [J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(1): 19-29.
- [29] 王磊, 孙成, 郭会琴. 土壤有机质对疏水性有机污染物的非线性吸附及其影响因素 [J]. *土壤*, 2012, **44**(3): 366-373.
Wang L, Sun C, Guo H Q. Nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants on soil organic matter [J]. *Soils*, 2012, **44**(3): 366-373.
- [30] Chefetz B, Mualem T, Ben-Ari J. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(8): 1335-1343.
- [31] 孙约兵, 徐应明, 孙扬, 等. 硝磺草酮在黑土和红壤中的吸附-解吸特性 [J]. *环境化学*, 2015, **34**(10): 1832-1838.
Sun Y B, Xu Y M, Sun Y, *et al.* Adsorption-desorption characteristics of mesotrione in phaeozem and red soils [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(10): 1832-1838.
- [32] 崔嵩, 刘艳丽, 李一凡. 土壤有机质影响多氯联苯土壤残留变化特征 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2013, **44**(11): 4759-4767.
Cui S, Liu Y L, Li Y F. Influence of soil organic matter on soil residue characteristics of polychlorinated biphenyls [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, **44**(11): 4759-4767.
- [33] Fan Z S, Casey F X M, Larsen G L, *et al.* Fate and transport of 1278-TCDD, 1378-TCDD, and 1478-TCDD in soil-water systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **371**(1-3): 323-333.
- [34] LeBoeuf E J, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains; discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(6): 1697-1702.
- [35] Kohl S D, Rice J A. Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, **30**(8 Part 2): 929-936.
- [36] Ghosh U, Talley J W, Luthy R G. Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(17): 3468-3475.
- [37] Xu X R, Li X Y. Sorption behaviour of benzyl butyl phthalate on marine sediments: equilibrium assessments, effects of organic carbon content, temperature and salinity [J]. *Marine Chemistry*, 2009, **115**(1-2): 66-71.
- [38] 党志, 黄伟林, 彭平安. 天然地质样品有机质组成对非吸附-解吸的影响 [J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(4): 74-76.
Dang Z, Huang W L, Peng P A. The relationship between the composition of organic matter in natural geo-sorbents and sorption-desorption of phenanthrene [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, **17**(4): 74-76.
- [39] 孟庆俊, 张彦, 冯启言, 等. 腐殖酸对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在饱和含水层中迁移的影响 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(11): 3357-3364.
Meng Q J, Zhang Y, Feng Q Y, *et al.* Effect of humic acids on migration and transformation of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in saturated aquifer [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(11): 3357-3364.
- [40] 李烜. 腐殖酸对石英砂滤料表面吸附性能影响研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
Li X. Effect of humic acid on adsorption efficiency of quartz sands media [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [41] Gamerdinger A P, Lemley A T, Wagenet R J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil-water systems [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1991, **20**(4): 815-822.
- [42] Barizon R R M, Lavorenti A, Regitano J B, *et al.* Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo [J]. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2006, **30**(4): 615-623.
- [43] 李俊国, 李存国, 孙红文. 芘在土壤中的吸附和解吸行为研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, **4**(S): 268-272.
Li J G, Li C G, Sun H W. Sorption/desorption behavior of pyrene in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, **4**(S): 268-272.
- [44] Sander M, Pignatello J J. On the reversibility of sorption to black carbon; distinguishing true hysteresis from artificial hysteresis caused by dilution of a competing adsorbate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(3): 843-849.
- [45] Bailey A, Cadenhead D A, Davies D H, *et al.* Low pressure hysteresis in the adsorption of organic vapours by porous carbons [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1971, **67**: 231-243.
- [46] Lueking A D, Huang W L, Soderstrom-Schwarz S, *et al.* Relationship of soil organic matter characteristics to organic contaminant sequestration and bioavailability [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, **29**(1): 317-323.

CONTENTS

Transport Loss Estimation of Fine Particulate Matter in Sampling Tube Based on Numerical Computation	LUO Li-na, CHENG Zhen, ZHU Wen-fei, <i>et al.</i> (4457)
Sources Analysis of Heavy Metal Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing	QIN Xin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (4467)
Distribution Characteristics of Water Soluble Ions Under Different Weather Conditions During the Youth Olympic Games in Nanjing	SHI Yuan-zhe, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4475)
Seasonal Variation and Source Analysis of the Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Suzhou	WANG Nian-fei, CHEN Yang, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4482)
Characteristics of Elements and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} at the Southwest Suburb of Chengdu in Spring	 YANG Huai-jin, YANG De-rong, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (4490)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Rare Earth Elements in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4504)
¹³ C-based Sources Partitioning of Atmospheric CO ₂ During Youth Olympic Games, Nanjing	XU Jia-ping, LI Xu-hui, XIAO Wei, <i>et al.</i> (4514)
Gaseous Emission Characterization of Civil Aviation Aircraft During Takeoff	HAN Bo, HUANG Jia-min, WEI Zhi-qiang (4524)
Pollution Characteristics of Antibiotic Resistant Bacteria from Atmospheric Environment of Animal Feeding Operations	ZHANG Lan-he, HE Yu-wei, CHEN Mo, <i>et al.</i> (4531)
Removing Nano Particles by Filtration Using Materials with Ordered Mesoporous Structure	XING Yi, WANG Cong, LU Pei, <i>et al.</i> (4538)
Emission Characteristics of Gaseous Pollutants from City Bus Fueled with Biodiesel Based on DOC + CDPF Technology in Real Road Conditions	 LOU Di-ming, ZHANG Yun-hua, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4545)
Characteristics of Methane Flux Across the Water-air Interface in Subtropical Shallow Ponds	LONG Li, XIAO Shang-bin, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4552)
Succession of Phytoplankton Assemblages and Its Influencing Factors in Tangpu Reservoir, Zhejiang Province	MA Pei-ming, SHI Lian-dong, ZHANG Jun-fang, <i>et al.</i> (4560)
Responses of Physiological Indices of Typical Submerged Macrophytes to Water Quality in Taihu Lake	GAO Min, HU Wei-ping, DENG Jian-cai, <i>et al.</i> (4570)
Optical Characteristics of Dissolved Organic Matter from Two Different Full Mixed Reservoirs in Winter Based on UV-vis and EEMs	 HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (4577)
Hanfeng Pre-dam Commissioning Eutrophication Status and Control Evaluation in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (4586)
Occurrence, Distribution and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water of the Gonghu Bay, Taihu Lake	WU Xu-yue, ZOU Hua, ZHU Rong, <i>et al.</i> (4596)
Distribution Characteristics of <i>n</i> -alkanes in Sediment Core and Implication of Environment in Different Lakes of Dianchi	YU Li-yan, HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, <i>et al.</i> (4605)
Vertical Distribution and Pollution Risk Assessment of Nitrogen, Phosphorus, and Organic Matter in Sediment of Inflowing Rivers of Erhai Lake Estuarine Wetland in Wet and Dry Seasons	 WANG Shu-jin, LIU Yun-gen, WANG Yan, <i>et al.</i> (4615)
Variation of Nitrogen Forms in Sediments of Lihu Lake During Mineralization	 ZHAO Li, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (4626)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of the Heavy Metals Content in the Surface Sediment and the Potential Ecological Risk Trends in the Three Gorges Reservoir Area	 ZHUO Hai-hua, SUN Zhi-wei, TAN Ling-zhi, <i>et al.</i> (4633)
Modeling the Environmental Behaviors and Ecological Risks of Permethrin in Chaohu Lake	LIU Ya-li, WANG Ji-zhong, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (4644)
Simulation Experiment; Effect of Organic Colloid on Carbamazepine Transport in Porous Media	ZHANG Si, HE Jiang-tao, ZHU Xiao-jing (4651)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Inorganic Type Urban Landscape Water: Taking the Canal of Suzhou Section as Example	LI Qian-qian, PAN Yang, GONG Dan-yan, <i>et al.</i> (4662)
Rock Weathering Characteristics and the Atmospheric Carbon Sink in the Chemical Weathering Processes of Qingshuijiang River Basin	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (4671)
Pollution Characteristics Analysis in Shallow Groundwater of Typical Farmland Area, Southern China	GUO Hui, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4680)
Identification of Sulfate Sources in the Groundwater System of Zaozhuang; Evidences from Isotopic and Hydrochemical Characteristics	MA Yan-hua, SU Chun-li, LIU Wei-jiang, <i>et al.</i> (4690)
Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Extensive Green Roofs	SHEN Qing-ran, HOU Juan, LI Tian (4700)
Comparative Study on Pretreatment Process of Ultrafiltration; Chemical Coagulation and Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4706)
Adsorption Mechanisms Analysis of EOM on PVDF Ultrafiltration Membranes Modified by SiO ₂ Using QCM-D and AFM	JIANG Jia-liang, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (4712)
Isolation of Quorum Quenching Bacteria and Their Function for Controlling Membrane Biofouling	ZHAO Chang, WANG Wen-zhao, XU Qi-yong (4720)
Effects of Hydraulic Loading Rate on the Removal of Pollutants from an Integrated Biological Settling Tank	WANG Wen-dong, MA Cui, LIU Hui, <i>et al.</i> (4727)
Characteristics of Nitrobacteria in SBR with Trace N ₂ H ₄ Addition	XIAO Peng-ying, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li (4734)
Start-up of Partial Nitrification AGS-SBR and Analysis of Its Microbial Community Composition	LU Hang, XIN Xin, GUAN Lei, <i>et al.</i> (4741)
Effects of PAHs Pollution on the Community Structure of Denitrifiers in a Typical Oilfield	YAO Yan-hong, WANG Ming-xia, ZUO Xiao-hu, <i>et al.</i> (4750)
Performance and Microbial Community Analysis of Bioaugmented Treatment of Diethyl Phthalate (DEP) in Membrane Bioreactor	ZHANG Ke, GUAN Yun, LUO Hong-bing, <i>et al.</i> (4760)
Comparative Analysis of the Bacterial Community on Anodic Biofilms in Sediment Microbial Fuel Cell Under Open and Closed Circuits	 WU Yi-cheng, DENG Quan-xin, WANG Ze-jie, <i>et al.</i> (4768)
Anaerobic Biodegradability of Perfluorooctanoic Acid (PFOA)	LI Fei, CHEN Yi-dan, ZHOU Zhen-ming, <i>et al.</i> (4773)
Comprehensive Effects of the Application of Water and Fertilizer Amount on CO ₂ Emission from Soils of Summer-maize Field	YANG Shuo-huan, ZHANG Bao-cheng, WANG Li, <i>et al.</i> (4780)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in the Soil Erosion Area of West Mountains in Fujian Province, China	YAO Xiong, YU Kun-yong, ZENG Qi, <i>et al.</i> (4789)
Comprehensive Risk Evaluation of Cadmium in Soil-rice System Based on Uncertainty Analysis	YANG Yang, CHEN Wei-ping, LI Yan-ling, <i>et al.</i> (4800)
Fluorescence Properties of Glomalin and Its Relationship with Soil Physicochemical Characteristics in Different Regions of Beijing City	 CHAI Li-wei, LIU Meng-jiao, JIANG Da-lin, <i>et al.</i> (4806)
Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metal Pollution and Health Risk in Soil Around the Coal Industrial Area of East Junggar Basin	 LIU Fang, Tashpolat Tiyp, Ilyas Nurmamat, <i>et al.</i> (4815)
Characteristics of Microbial Nitrogen Degradation in Fluvio-aquic Soil of Hebei Plain	ZHANG Can-can, PANG Hui-cong, GAO Tai-zhong, <i>et al.</i> (4830)
Influence of Arsenate and Phenanthrene on Carbon-groups of <i>Pteris vittata</i> L. Roots	LIAO Xiao-yong, GONG Xue-gang, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4841)
Effect of Alkali Solids Amendment on Sewage Sludge Aerobic Composting and the Potential of Related Products on Infertile Soil Amelioration	 CAI Han-zhen, NING Xi-cui, WANG Quan, <i>et al.</i> (4848)
Adsorption and Influential Factors of Diuron on the Loess Soil by Adding Different Biochar Prepared at Varying Temperatures	SUN Hang, JIANG Yu-feng, SHI Lei-ping, <i>et al.</i> (4857)
Characteristics of Heavy Metal Contents in Human Hairs of Mine Contaminated Areas in Nandan County	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, XIA De-shang, <i>et al.</i> (4867)
Preparation of Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) Composite Oxides for Efficient Fluoride Uptake	WANG Ai-he, ZHOU Kang-gen, LIU Xing, <i>et al.</i> (4874)
Fe-Mn Binary Oxide Impregnated Chitosan Bead (FMCB): An Environmental Friendly Sorbent for Phosphate Removal	FU Jun, FAN Fang, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4882)
Leaching Toxicity and Bioaccessibility of Heavy Metals in MSWI Fly Ash with Various Particle Sizes	WANG Chun-feng, CHEN Guan-fei, ZHU Yan-chen, <i>et al.</i> (4891)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行