

彭流月, 何江涛, 王菲. C/M值对腐植酸-高岭土复合体形成机制及吸附特性影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9): 1994–2004.
PENG Liu-yue, HE Jiang-tao, WANG Fei. Influence of values of C/M (organic matter/mineral component) on the formation and sorption behavior of kaolin-humic acid complexes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 1994–2004.

C/M值对腐植酸-高岭土复合体形成机制及吸附特性影响

彭流月, 何江涛*, 王菲

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

摘要:为了探究有机质与矿物质之间的比值(C/M)对高温高压下复合体形成过程的影响,采用亚临界水处理方法模拟自然界有机-矿质复合体的形成过程,分别在常温常压与高温高压条件下,制备出C/M值为10%、5%、2%、1%、0.5%的复合体样品。对样品进行比表面积全分析、傅立叶红外光谱图分析以及扫描电镜的测试,分析样品的表面性质官能团变化和微观结构变化。结果显示,C/M值的增加通过影响腐植酸与高岭土结合方式来影响复合体的结构性质,C/M值小于1%时,常温常压状态下腐植酸吸附在高岭土表面或微孔中,高温高压条件下腐植酸与高岭土表面形成稳定结构。C/M值大于1%时,常温常压状态下腐植酸以游离形式,发生静电作用被吸附或氢键作用脱离复合体,高温高压状态下腐植酸与复合体外层腐植酸不断聚合成大分子累加到复合体表面。对不同C/M值的复合体进行卡马西平(CBZ)吸附批实验结果表明,C/M值的增加使得复合体线性吸附作用更强。Fruendlich吸附模型拟合中 K_f 值与 N 值变化证实,常温常压条件下,有机质含量较小时,复合体内高岭土与腐植酸共同吸附CBZ,线性吸附较为明显;有机质含量较大时,复合体外层腐植酸成为吸附质的主要部分。高温高压下复合体的C/M值较大时,复合体外层腐植酸聚合成团簇状阻隔CBZ与内层复合体的接触,复合体吸附能力增加不明显。

关键词:C/M变化;亚临界水处理;有机-矿质复合体;卡马西平;吸附

中图分类号:S153.6 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)09-1994-11 doi:10.11654/jaes.2018-0028

Influence of values of C/M (organic matter/mineral component) on the formation and sorption behavior of kaolin-humic acid complexes

PENG Liu-yue, HE Jiang-tao*, WANG Fei

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

Abstract: To investigate the impact of changes in C/M (the ratio of organic matter to the mineral component) which on the formation of organo-mineral complexes (Com) under high pressure-temperature (HPT) conditions (which the temperature is 250 °C, pressure is 4 MPa), subcritical water treatment was used to simulate the formation of Com. Under the conditions of HPT and normal pressure-temperature (NPT), Com samples with C/M values of 10%, 5%, 2%, 1%, and 0.5% were made. Surface properties, changes in functional groups, and microstructure were characterized via specific surface area analysis (SSA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). Results showed that the increase in C/M affects the combination mode between kaolinite (KL) and humic acid (HA) and subsequently influences the structure of Com. When the value of C/M was less than 1%, HA was adsorbed on to the surface and in the pores of KL under NPT. While under HPT, HA and KL formed a stable structure. When the value of C/M was higher than 1%, HA separated from Com owing to hydrogen-bond interaction or adsorbed onto Com through electrostatic interaction under NPT. However, under HPT, HA combined with the outer-sphere HA of Com, forming a polymer. To prove this mechanism, batch experiments of carbamazepine (CBZ) sorp-

收稿日期:2018-01-04 录用日期:2018-05-17

作者简介:彭流月(1994—),女,江苏南通人,硕士研究生,从事地下水环境方面的研究。E-mail:1197588107@qq.com

*通信作者:何江涛 E-mail:jthe@cugb.edu.cn

基金项目:中央高校基本科研业务费项目(35832015023)

Project supported: The Fundamental Research Funds for the Central Universities (35832015023)

tion by Com were conducted. The results showed that the sorption linearity increased with increasing C/M. The K_f and N (parameter of the Freundlich isotherm, K_f related to the sorption property, N shows the linearity nature of the isotherm) of the Freundlich isotherm showed that when the value of C/M was low, under NPT, KL and HA were both important in the sorption of CBZ and the sorption was linear. When the value of C/M increased, HA in the outer space became the main sorbent of CBZ. Under HPT, HA was in the form of macromolecules gathering together as clusterson the surface of Com, which could inhibit the contact between CBZ and the inner Com, resulting in a slow increase in the adsorption capacity.

Keywords: C/M change; subcritical water treatment; organo-mineral complexes; carbamazepine; sorption

自然界土壤主要包括有机质与矿物质两种主要成分,有机质是土壤中较为活跃的物质,是土壤中有有机污染物最主要的吸附剂。粘土矿物质是土壤中的主要物质,其对吸附有机污染物起到重要作用。二者在地层的演变过程中发生相互作用并复合形成有机-矿质复合体。研究发现二者间的相互作用方式多种多样且较为复杂,具体结合机理包括范德华力作用、疏水作用^[1]与配位体交换^[2]作用等。在有机-矿质复合体形成过程中,有机质的性质及含量对复合体的形成起到了决定性作用。Namjesnik-Dejanovic 等^[3]发现,有机质与矿物质间的比值(C/M值)影响有机-矿质复合体形成过程和稳定性,Elfarissi 等^[4]与Meier 等^[5]发现在腐植酸的含量较低时,高岭土对腐植酸的吸附随着腐植酸含量的增加呈线性增加;当腐植酸含量较高时,高岭土对腐植酸的吸附形式从高岭土表面直接吸附变为通过与已被吸附的外层腐植酸聚合而吸附。

对于不同有机质含量与黏土矿物质的相互作用研究,相关学者提出了部分假设理论。例如Zhu 等^[6]研究并提出有机质与黏土矿物质结合过程:随着有机质含量的增加,有机质先是填充到矿物质孔隙中或者进入黏土矿物层间,而后与外层有机质相连,层层包裹复合体。Kleber 等^[11]也研究发现,有机质先是与矿物质表面发生作用,形成稳定的内层,而后随着有机质含量的增加,有机质形成复合体的松散外层并且性质较为活跃,接触层有机质与矿物质发生静电吸引与疏水作用,中间层由于疏水作用使大分子链状有机质与接触层结合,外层有机质游离结构为亲水型部分且较为活跃。除此之外,有机质含量影响土壤对污染物的吸附作用^[7-9]。有机质含量增加促进土壤对有机污染物的吸附能力^[10-11]。同时,有机质种类及性质也对复合体吸附污染物产生影响,研究发现土壤有机质结构组成特征是影响其吸附的关键因素,有机质的结构特征与性质又与其矿化腐殖化程度有关^[12-14],有机质处于不同温度压力条件下的微观结构不同,因此影响着复合体对污染物的宏观吸附特征。

为了探讨不同条件下不同有机质含量与矿物质之间的作用机制,本研究采用了亚临界水处理技术,亚临界水处理技术作为一种新型技术,可以用于实验室模拟自然界岩土层中有机质与矿物质的演变^[12,15-17]。实验室制备模拟复合体样品,利用比表面积全分析、扫描电镜与傅立叶红外光谱等表征手段分析样品的微观性质,探讨复合体形成机制的变化,并利用复合体对卡马西平(CBZ)的吸附特征进行论证分析,总结出不同温度压力条件下复合体随C/M值增加的形成机制变化特征。卡马西平作为一种抗癫痫药剂,近来在地表水与地下水中检出较为频繁^[18-19],同时卡马西平性质较为稳定,在自然环境中衰减速率较慢^[20],研究表明环境中赋存的卡马西平会危害水生生物^[21]及人类健康等。因卡马西平普遍存在于环境中、难以降解且具有一定的环境风险,本实验将卡马西平作为典型有机污染物进行研究。

1 材料与方法

1.1 模拟有机质、矿物质与复合体样品的制备

本实验采用商用腐植酸作为有机质代表,高岭土作为矿物质代表,腐植酸-高岭土复合体作为有机-矿质复合体代表进行研究。高岭土购于国药集团化学试剂公司,化学纯,CAS号:1332-58-7;腐植酸购于国药集团化学试剂公司,化学纯,CAS号:1415-93-6。

取两组0.25、0.5、1、2.5、5 g的腐植酸分别与50 g的高岭土混合均匀,并溶于pH值为9的超纯水中,其中一组置于高压反应釜中,制备出高温高压条件下不同C/M的复合体样品:Com1(0.5%)、Com1(1%)、Com1(2%)、Com1(5%)、Com1(10%);另一组为常温常压下不同C/M的复合体样品:Com0(0.5%)、Com0(1%)、Com0(2%)、Com0(5%)、Com0(10%)。再将样品进行离心,冷冻干燥,研磨过250目筛备用。样品编号及处理条件见表1。

1.2 亚临界水处理技术处理

在本研究中,为了模拟腐植酸-高岭土复合体在

表1 样品编号及处理条件

Table 1 The sample number and operating condition

处理条件			样品名称及编号						
温度/℃	压力/MPa	反应时间/h	腐植酸	高岭土	有机-矿质复合体				
25	0.1	1	HA0	KL0	Com0(0.5%)	Com0(1%)	Com0(2%)	Com0(5%)	Com0(10%)
250	4	24	HA1	KL1	Com1(0.5%)	Com1(1%)	Com1(2%)	Com1(5%)	Com1(10%)

自然环境中的演变,实验室采用高压反应釜。高温高压反应釜(CJ-1/15.0-S30408)购于威海新元化机机械有限公司,有效容积1000 mL,设计压力15.0 MPa,设计温度400 ℃。实验中,将温度调至250 ℃,压力调至4 MPa,样品反应时间为24 h,反应中溶液pH值为9(前期实验已证实在此条件下腐植酸损失量较少,可忽略)。将制备出的高温高压有机-矿质复合体样品进行离心,冷冻干燥并研磨过250目筛备用。

1.3 吸附实验

采用批实验方法,研究有机-矿质复合体样品吸附CBZ的吸附特征。在吸附试验之前,需要预实验确定吸附试验中的吸附平衡时间。

吸附平衡时间的确定:选择HA1、KL1与Com1(10%)和初始浓度为400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的CBZ溶液确定吸附平衡时间。准确称取各样品0.05 g于20 mL顶空瓶,并注入初始浓度为400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的CBZ溶液15 mL,在25 ℃、100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下振荡,所有实验样品均做两个平行样。分别在0、2、4、6、8、10、12、16、24、32、48 h时取样,经离心机6000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min后,取1 mL过0.45 μm 滤膜,再用高效液相色谱仪测试,实验中发现吸附反应在24 h时达到平衡。因高温高压条件下的复合体中腐植酸聚合成链成环,结构更为复杂,导致吸附平衡时间相对较长^[22],为了确保所有样反应条件一致,实验中选择24 h作为反应平衡时间。

等温吸附实验:首先准确称取0.05 g的复合体样品置于15 mL的顶空瓶中,再分别加入15 mL不同浓度(50、100、200、400、600、800、1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的CBZ溶液,并压盖密封。每组样品设置两个平行样。将顶空瓶置于空气浴振荡器中,在25℃下以100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡平衡24 h。平衡之后,将样品以6000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min,取其上清液2 mL用滤膜过滤置入顶空瓶中,再用高效液相色谱仪测量吸附平衡之后的CBZ浓度。

1.4 等温吸附实验数据处理

实验结果采用Freundlich等温吸附模型进行拟合,将Freundlich等温吸附模型转化为:

$$\lg Q_e = \lg K_f + N \times \lg C_e \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡时固相中吸附质的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为平衡时液相的吸附质浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; N 为吸附经验系数,当 N 值为1时,吸附呈现线性状态。由式(1)可知, $\lg Q_e$ 与 $\lg K_f$ 呈现线性关系,利用该式所得到的拟合曲线可以直接获得 N 值与 K_f 值。

假设复合体系中两个组分对吸附质的吸附是相互独立的,两者之间互不干扰,则可以用叠加公式(2)计算得到复合体理论吸附量 Q_{et} 。

$$Q_{\text{et}} = f_{\text{kl}} K_{\text{f(kl)}} \times C_e^N + f_{\text{ha}} K_{\text{f(ha)}} \times C_e^N \quad (2)$$

式中: Q_{et} 指理论叠加所得到的吸附量; f_{ha} 与 f_{kl} 分别指复合体中腐植酸与高岭土所占比例; $K_{\text{f(ha)}}$ 与 $K_{\text{f(kl)}}$ 分别指同等条件下吸附平衡时CBZ在纯腐植酸和在纯高岭土的吸附系数。

1.5 表征方法与测试条件

样品的比表面积、孔径与孔体积分析由BET氮气吸附法测定。利用Micrometer公司的ASA02010型比表面积孔分布测量仪,环境温度设置为22 ℃,分析浴温度设置为-196 ℃,反应平衡时间定为10 s。样品由北达燕园微构测试中心测试。

样品的微观结构变化通过分析样品的扫描电镜图获取。扫描电镜型号为S4800,加速电压设置为5 kV。样品由北达燕园微构测试中心测试。

样品的官能团信息通过分析样品的红外光谱图获取。红外光谱中不同波数代表样品中不同的官能团,透光率与官能团的含量有关,透光率越大,官能团的含量越小。样品红外光谱由美国Nicolet公司的Magna-IR750型傅里叶变换红外光谱仪测试获得,样品KBr比为1:200,分析测试采用压片法定量。分辨率设置为4 cm^{-1} ,扫描范围在4000~400 cm^{-1} 。样品由北达燕园微构测试中心测试。

样品的批试验吸附中CBZ的测试采用日本岛津集团的高效液相色谱仪(HPLC-20AT),色谱柱为Agilent XDB-C18色谱柱(150 mm×4.6 mm)。柱温30 ℃;进样体积为10 μL ;流动相组成为甲醇40%、超纯水60%;流速设置为1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;停留时间6 min;波长284 nm。仪器检出限为3.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;定量检出限

为 $15.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 C/M 值变化对有机矿物质复合体形成的影响

2.1.1 比表面积

不同条件下复合体、纯高岭土和腐植酸的比表面积全分析结果见表2。从表2可以看出升温增压使得复合体比表面积和孔体积增大,孔径减小,使得纯腐植酸和高岭土比表面积、孔径和孔体积都增大。表明升温增压作用使得高岭土脱水聚合,结晶程度变高^[23]。复合体中孔径减小,推测可能是纯腐植酸与高岭土相互结合,插层和填充作用导致的^[24-25]。

样品的表面性质随着C/M值变化较大,具体分析如下:随着C/M值的增大,常温常压条件下孔径总体增大而高温高压条件下孔径变化相反,一般认为,腐植酸通过插层^[24]、补丁^[25]作用与高岭土结合,导致孔径减小。相关学者研究发现,矿物质吸附有机质存在饱和和机制^[6,27-28],即矿物质表面吸附有机质的量是有限的,因此推测高岭土表面结合的腐植酸在C/M值为1%时达到饱和,此后C/M值在1%~10%之间时,外层腐植酸部分与表层腐植酸相连,孔径增大。同时高温高压的条件下腐植酸孔径值较小,且在高岭土表面结合的腐植酸达到饱和之后增加不明显,根据相关研究^[12,29]发现腐植酸在升温增压作用下发生聚合,推测腐植酸的聚合导致复合体的孔径值总体偏小,且抑制了复合体在C/M值为1%~10%之间时孔径的增加。

2.1.2 扫描电镜

表2 样品比表面积全分析结果

Table 2 Specific surface area analysis of all samples

样品名称	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积/ m^3	孔径/ nm
KL0	7.381 8	0.023 7	22.873 2
HA0	3.178 2	0.015 5	18.693 3
Com0 (0.5%)	6.970 3	0.033 3	25.984 4
Com0 (1%)	6.837 4	0.030 9	23.398 4
Com0 (2%)	6.938 3	0.028 3	26.433 2
Com0 (5%)	7.183 7	0.025 4	26.933 0
Com0 (10%)	7.336 4	0.022 7	28.671 1
KL1	9.229 3	0.033 1	29.079 4
HA1	8.261 0	0.044 6	35.777 5
Com1 (0.5%)	9.345 7	0.069 8	22.938 4
Com1 (1%)	9.893 4	0.063 7	19.002 4
Com1 (2%)	9.384 3	0.062 2	18.784 7
Com1 (5%)	10.489 7	0.059 7	19.038 4
Com1 (10%)	10.510 4	0.056 9	19.131 3

图1是纯腐植酸与纯高岭土的电镜扫描图。对比常温常压下和高温高压下的纯腐植酸与高岭土可以发现,升温增压使得腐植酸游离结构聚合成链状大分子^[12,29],高岭土聚合结晶程度更高^[23,30]。

不同复合体样品的电镜扫描图如图2所示。从图中可以看出,大片层状的是高岭土,附着在其上的颗粒是腐植酸。随着C/M值的增加,复合体外层不断累加腐植酸小颗粒,从而推测复合体外层因腐植酸的不不断累加而厚度不断增加^[6-7,31]。同时在C/M值大于1%时,复合体的孔径有了明显的增加(图2Ab-c, Bb-d),这与上文中比表面积全分析结果一致,推测高岭土表层结合腐植酸在1%时达到饱和,在C/M值为2%时腐植酸在饱和层累加,导致孔径值迅速增大。

除此之外,对比不同条件下复合体的电镜扫描图(图3),常温常压下随着C/M值的增加更多的腐植酸小颗粒附着在高岭土层上,而高温高压下腐植酸形成团簇体且随着C/M值的增加团簇体不断增大,从C/M值为0.5%时的6~10 μm 到C/M值为10%时的20 μm ,增大了一倍多。结合上文中腐植酸样品在高温高压下聚合成环形大分子这一结论,推测高温高压下复合体形成时,腐植酸吸附到高岭土表面的过程中同时发生了自我聚合。

2.1.3 傅立叶红外光谱图

纯腐植酸、高岭土及二者的复合体傅立叶红外光谱图(FIR)如图4所示。复合体与纯高岭土的傅立叶红外光谱图类似,表明复合体以高岭土为主要骨架结合腐植酸,并且在不同温度压力条件下随着C/M值

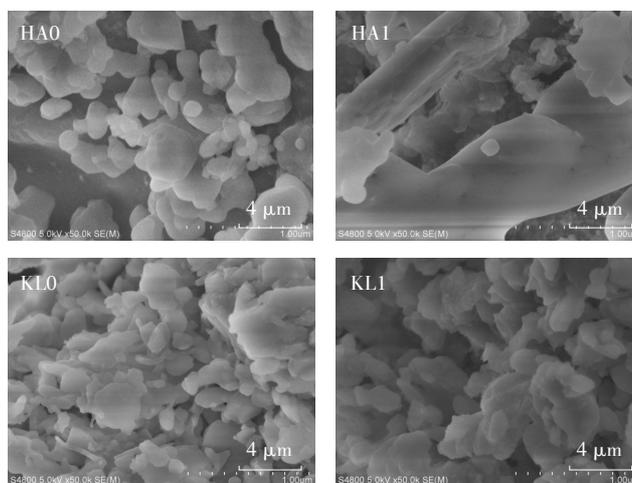


图1 纯腐植酸与纯高岭土的电镜扫描图($\times 50\,000$ 倍)

Figure 1 Scanning electron microscopy (SEM) of kaolin and humic-acid ($\times 50\,000$ times)

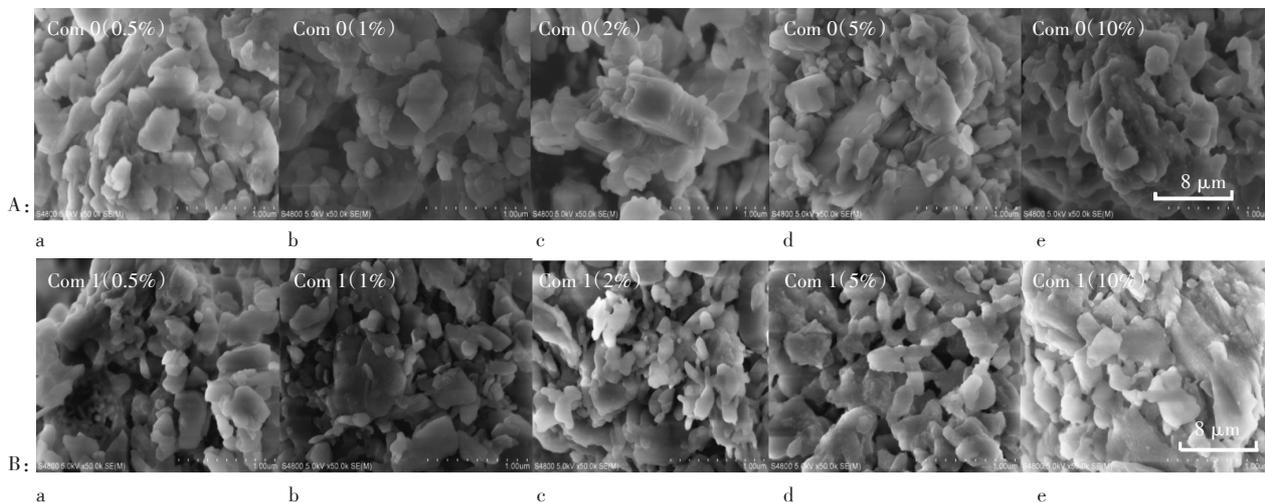


图2 不同条件下不同C/M复合体电镜扫描图($\times 50\ 000$ 倍 A: 常温常压, B: 高温高压)

Figure 2 Scanning electron microscopy (SEM) of kaolin-humic acid complexes in different conditions ($\times 50\ 000$ times. A refer to NPT, B refer to HPT)

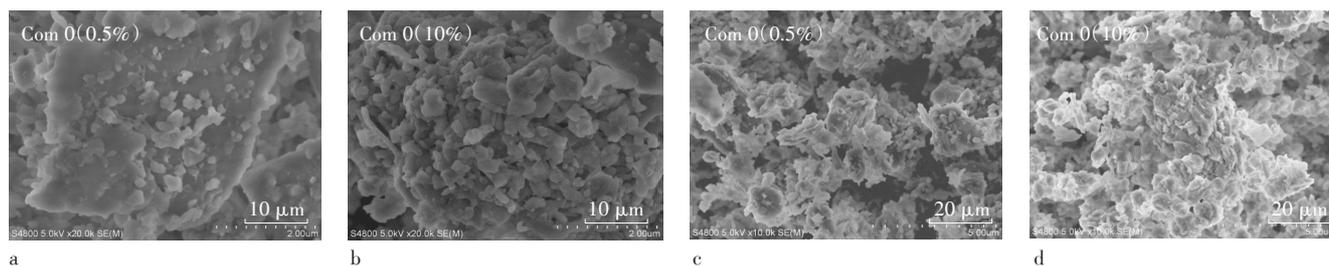


图3 不同条件下复合体的电镜扫描图(a, b: $\times 20\ 000$ 倍, c, d: $\times 10\ 000$ 倍)

Figure 3 Scanning electron microscopy (SEM) of kaolin-humic acid complexes in different conditions (a, b: $\times 20\ 000$ times, c, d: $\times 10\ 000$ times)

增加结合腐植酸的方式发生变化。同时不同温度压力条件下, C/M值不同的复合体的傅立叶红外光谱图形状相似, 但透光度值不同, 表明升温增压与C/M值的增加并未改变复合体内官能团的种类, 只是改变了复合体内官能团的含量。

图4c和图4d中, 波数在 2350 cm^{-1} 时指复合体中的 $-\text{COOH}$ 官能团^[12], 波数在 3445 cm^{-1} 时指复合体中自由羟基O-H振动, 指羟基官能团^[32]。 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{OH}$ 是属于源腐植酸内官能团, 因此可以用其分析复合体中腐植酸累积变化。根据不同条件下不同C/M值的复合体在波数为 2350 cm^{-1} ($-\text{COOH}$)和 3445 cm^{-1} ($-\text{OH}$)处所对应的透光度作出图5, 利用透光度与含量成反比可 $(1/\text{透光度})$ 得出 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{OH}$ 的相对含量。图5所示, 不同温度压力的条件下羧酸和羟基官能团含量变化不一致, 表明不同温度压力条件下腐植酸与高岭土的结合方式不同。同理, 相同条件下羧酸与羟基官能团含量随着C/M值增加而变化趋势不一

致, 表明随着有机质含量的增加, 腐植酸与高岭土的结合方式也发生变化。

对于Com0, C/M值在0.5%~1%之间时, 高岭土优先吸附腐植酸中芳香族部分^[6, 13, 26]和疏水性组分^[26, 33], 推测羧酸与羟基作为亲水性组分暴露于碱性条件下的水环境中, 羧酸与羟基发生去质子化^[34]而导致其含量下降; 在C/M值达到1%时, 羧酸与羟基含量最低, 推测此时高岭土表层结合腐植酸达到最大值; 羧酸与羟基含量在C/M值为1%~2%之间上升较为明显, 推测部分腐植酸结构开始在复合体外层腐植酸上累加形成第二层, 且因表层腐植酸去质子化导致复合体表面带负电, 吸附溶液中游离的 Na^+ , 推测外层的 Na^+ 由于静电作用而吸附带负电的腐植酸; 在C/M值大于2%之后, 推测由于腐植酸量的持续增加, 过多游离的腐植酸结构中羟基与羧基与复合体外层腐植酸的羟基与羧基形成氢键^[31], 羧酸与自由羟基的含量减少。另外由于静电作用较氢键作用弱^[35-36], 推测氢键作用

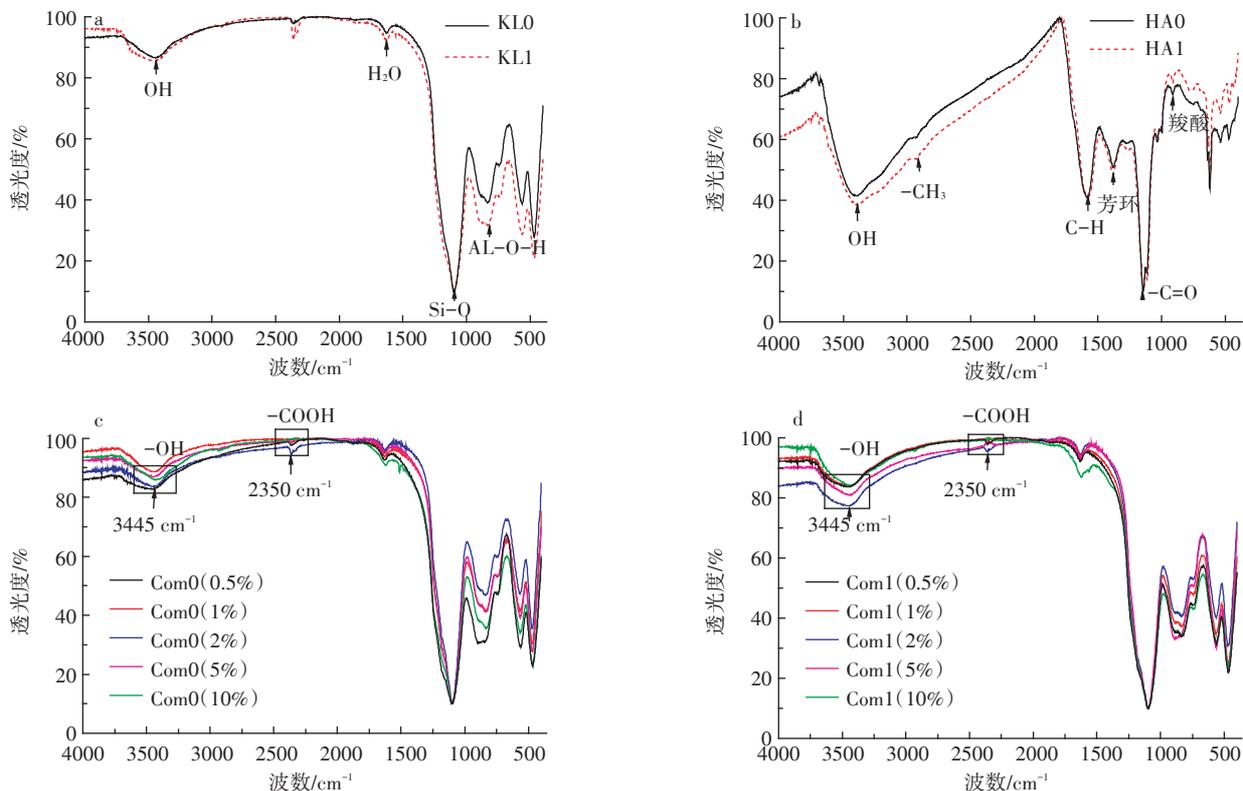


图4 纯腐植酸、纯高岭土及二者复合体的傅里叶红外光谱图与其典型官能团的相对含量变化

Figure 4 Fourier infrared spectra of pure humic acid, kaolin and their complexes in different conditions

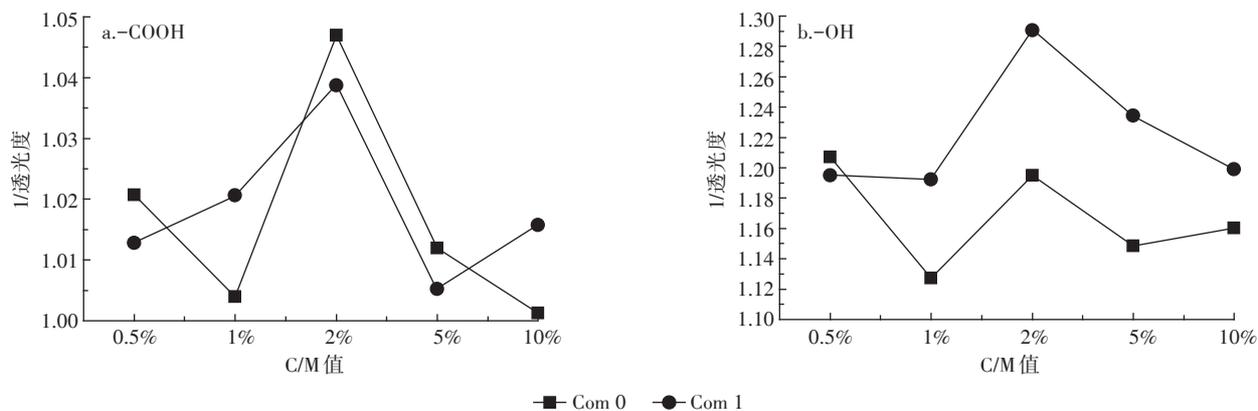


图5 复合体中典型官能团的相对含量变化

Figure 5 The relative content of typical functional groups of the kaolin-humic acid complexes in different conditions

使得腐植酸脱离复合体表面进入水体,同样使得羧酸含量持续下降(C/M在2%~10%)。上述过程总结出常温常压条件下随着C/M值的增加高岭土-腐植酸复合体的形成过程,如图6所示。

对于Com1,同样地,由于高岭土优先吸附腐植酸中芳香族部分^[24,31]与疏水性部分^[26,33],因此作为亲水性部分的羧酸含量增加(C/M值在0.5%~1%),推测此时腐植酸主要与高岭土表面结合或进入高岭土层间;根

据比表面积全分析中1%作为饱和节点的结论,推测高岭土表层腐植酸在达到饱和之后(C/M值在1%~2%之间),复合体表层腐植酸通过聚合成环^[12,28]结合更多的游离腐植酸,导致羧酸与羟基含量迅速增加;在C/M值为2%后(2%~5%),推测复合体表层腐植酸结合的游离腐植酸分子之间由于氢键^[31]作用消耗羧酸与羟基;由于腐植酸含量的持续增加(5%~10%),推测由于外层腐植酸持续不断聚合游离腐植酸,导致

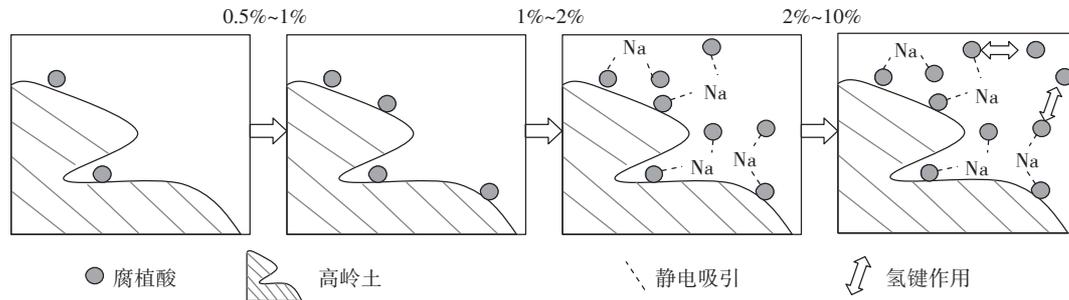


图6 常温常压下C/M增加复合体结构变化

Figure 6 Changes with the values of C/M in the formation process of kaolin-humic acid complexes in NPT

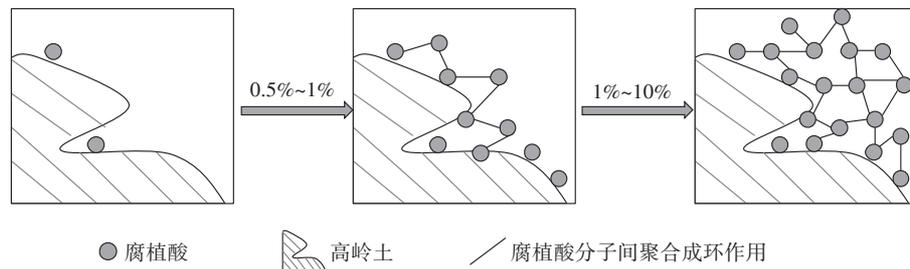


图7 高温高压下C/M增加复合体结构变化

Figure 7 Changes with the values of C/M in the formation process of kaolin-humic acid complexes in HPT

羧酸含量增加。按上述过程总结出高温高压条件下随着C/M值的增加高岭土-腐植酸复合体的形成过程,如图7所示。

2.2 C/M 值的变化对卡马西平吸附影响

2.2.1 吸附实验

用Freundlich等温吸附模型拟合纯高岭土、腐植酸及复合体的吸附实验结果如表3所示。 K_f 值随着C/M值的增大而增加,表明有机质含量的增加促进了复合体对卡马西平的吸附^[11,37]。同时, Freundlich等温吸附模型中 N 值都普遍小于1,表明吸附特征曲线都为L型。

升温增压使得纯腐植酸与纯高岭土吸附量明显增大(表3),结合上文中纯高岭土与纯腐植酸的表征结果,升温增压使得高岭土腐植酸比表面积、孔径值与孔体积增大,导致对卡马西平的吸附量增加(图8)。

2.2.2 C/M 值对复合体吸附中 N 值与 K_f 值的影响

如图9所示,不同温度压力条件下 N 值与 K_f 值变化相反。推测其主要是由于两种条件下腐植酸结构不同而导致的。常温常压条件下腐植酸以游离结构的形式存在,吸附量较低且为线性吸附,而高温高压条件下腐植酸成链成环^[12,29],比表面积增加,因此吸附量较大且呈现非线性吸附^[38-39]。因此在C/M值较大的情况下,复合体内主要以外层腐植酸作为吸附介质,

表3 模拟样品对CBZ吸附的Freundlich吸附模型

Table 3 Linear sorption isotherm functions and Freundlich sorption isotherm functions of CBZ to model samples

吸附剂	N	$K_f/\mu\text{g}^{1-N}\cdot\text{L}^N\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
HA0	0.638	0.829 9	0.959
HA1	1.273	0.115 1	0.966
KL0	0.831	0.079 3	0.993
KL1	0.878	0.095 9	0.986
Com0(0.5%)	0.998	0.060 1	0.947
Com0(1%)	0.981	0.097 1	0.981
Com0(2%)	0.944	0.134 6	0.992
Com0(5%)	0.941	0.133 0	0.989
Com0(10%)	0.954	0.147 2	0.986
Com1(0.5%)	0.842	0.108 9	0.971
Com1(1%)	0.911	0.100 2	0.957
Com1(2%)	0.939	0.105 7	0.974
Com1(5%)	0.931	0.118 3	0.972
Com1(10%)	0.883	0.169 0	0.987

相较于Com0, Com1吸附量较大,吸附非线性较为明显。在C/M值较小时,因高岭土吸附量较少,此时复合体内仍主要以腐植酸作为主要吸附介质,因此与C/M值较大时呈现同样特征。在C/M值为1%~5%时,高岭土结合腐植酸达到饱和,高岭土表面形成了腐植酸

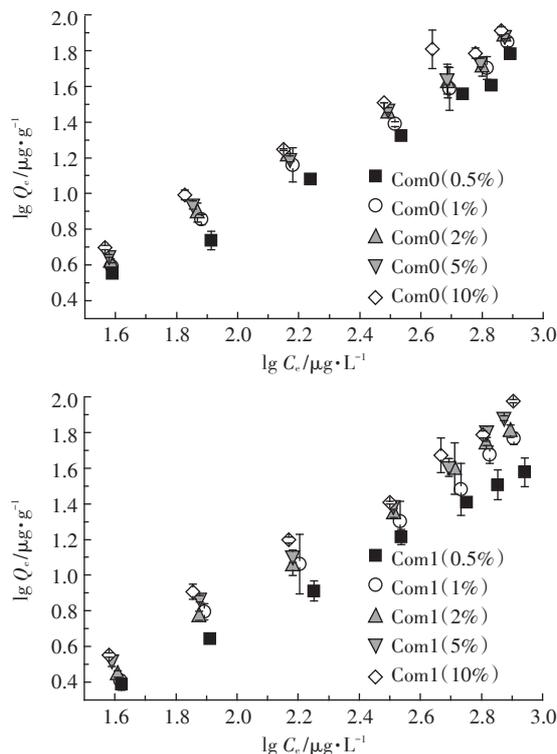


图8 不同温度压力条件下不同C/M值的复合体Freundlich吸附等温线模型

Figure 8 Sorption isotherms of CBZ on model complexes samples with different values of C/M

致密层^[40],这部分腐植酸吸附呈现非线性,同时部分源腐植酸分子进入高岭土层间^[24]与孔隙中^[41],吸附呈现线性。因此对于Com0,致密结构层腐植酸占据主要影响,促使复合体总体呈现非线性,吸附量增加;对于Com1,部分源腐植酸分子插层或进入孔隙,影响了非线性特征,降低了复合体总体的吸附量。

2.2.3 吸附量的理论叠加值与实际值对比

将理论叠加值与吸附实际值做对比(图10)。不同温度压力条件下,实际吸附量都大于理论叠加值,这表明腐植酸与高岭土发生作用并改变了二者的吸附性质,促进了复合体对卡马西平的吸附。

相较于常温常压状态,高温高压条件下实际吸附量与理论叠加值差值不是很明显(图10b),但同时纯高岭土与纯腐植酸吸附量却随着升温增压作用明显增大,结合上文中升温增压状态下腐植酸会部分插层进入高岭土中这一结论,推测在此状态下,由于部分腐植酸因插层进入高岭土层间受到保护^[42],未参与卡马西平的吸附反应,同时外层腐植酸阻隔了卡马西平与内层腐植酸的接触,使得其实际吸附量变小。所以

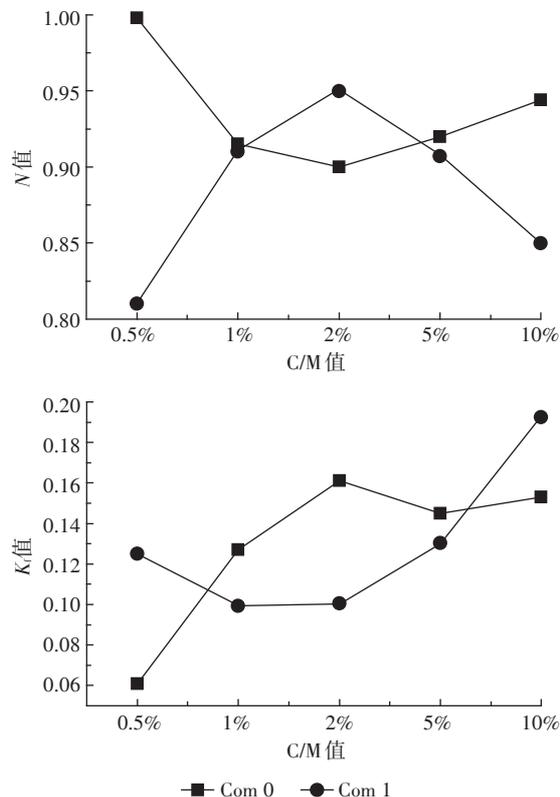


图9 不同条件下复合体随着C/M值的变化Freundlich吸附模型所对应的N值与K_f值

Figure 9 Changes of the values of N and K_f of kaolin-humic acid complexes in different conditions with the increasing values of C/M

升温增压作用并未使得复合体内腐植酸显示出吸附优势,Com1吸附量增加不明显。

3 结论

(1)常温常压条件下随着C/M值的增大,腐植酸先是附着在高岭土表面或进入高岭土微孔,在C/M值为1%时高岭土表层结合腐植酸达到饱和,随后复合体外层腐植酸因静电吸引吸附腐植酸或氢键作用脱离复合体。

(2)高温高压条件下随着C/M值的增大,腐植酸先是边聚合边与高岭土表面结合或插层进入高岭土层间,在C/M值为1%时,高岭土表面和层间结合的腐植酸达到饱和;随后腐植酸分子与复合体外层腐植酸结合形成团簇体向外延伸,复合体厚度增加。

(3)常温常压下腐植酸与高岭土结合,吸附量随着C/M值增加而增加,在有机质含量较小时,腐植酸与高岭土共同吸附卡马西平,在有机质含量较大时,复合体外层腐植酸成为吸附质的主要部分。高温高压条件下有机质含量较多时,复合体外层腐植酸聚合

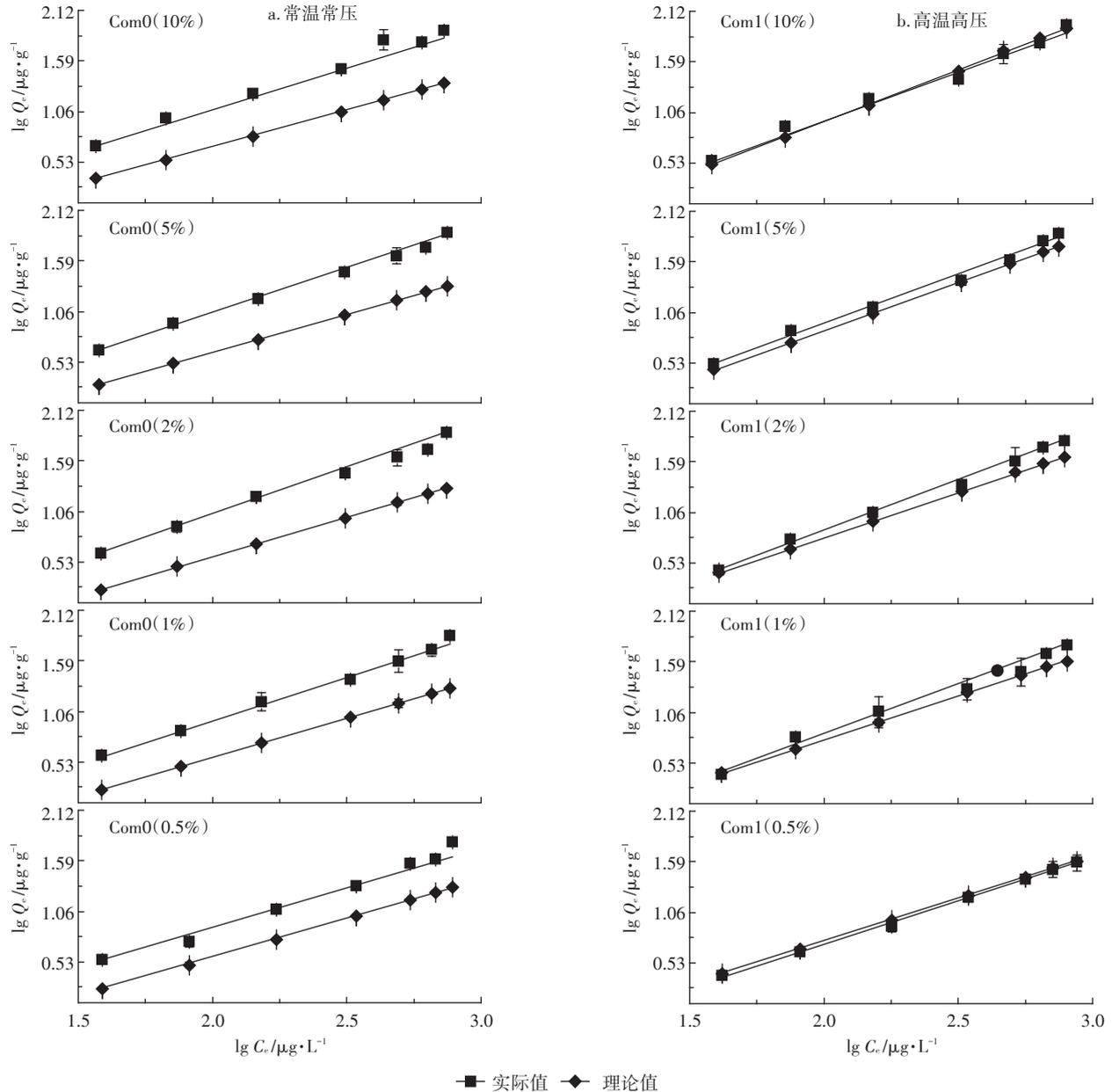


图10 不同C/M值复合体对卡马西平的吸附理论叠加值与实际值对比

Figure 10 Comparison between actual value and theoretical value of kaolin-humic acid sorption on CBZ with the increasing value of C/M

成团簇状阻隔卡马西平与内层复合体的接触,复合体吸附能力增加不明显。

参考文献:

- [1] Kleber M, Sollins P, Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(1): 9-24.
- [2] Herve G D, Celine M, Gisele Laure L N, et al. Interfacial reactions between humic-like substances and lateritic clay: Application to the preparation of "geomimetic" materials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 434:208-217.
- [3] Namjesnik-Dejanovic K, Maurice P A, Aiken G R, et al. Adsorption and fractionation of a muck fulvic acid on kaolinite and goethite at pH 3.7, 6 and 8[J]. *Soil Science*, 2000, 165(7): 545-559.
- [4] Elfarissi F, Pefferkorn E. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion[J]. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 168(1): 1-12.
- [5] Meier M, Dejanovic K N, Maurice P A, et al. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite[J]. *Chemical Geology*, 1999, 157(3): 275-284.
- [6] Zhu X J, He J T, Su S H, et al. Concept model of the formation process of humic acid kaolin complexes deduced by trichloroethylene sorption

- experiments and various characterizations[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 116-123.
- [7] 张小亮, 何江涛, 石钰婷, 等. C/M及TCE初始浓度对有机-矿物质复合体中有机质的吸附行为影响[J]. 岩石矿物学杂志, 2013, 32(6): 809-817.
- ZHANG Xiao-liang, HE Jiang-tao, SHI Yu-ting, et al. The influence of C/M and TCE initial concentrations on the organic adsorption behavior in simulated organo-mineral complexes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2013, 32(6): 809-817.
- [8] 苏思慧, 何江涛, 石钰婷, 等. 模拟有机-矿质体中不同吸附域对TCE的吸附影响[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 234-242.
- SU Si-hui, HE Jiang-tao, SHI Yu-ting, et al. The effects on the trichloroethylene sorption behaviors caused by the interactions between different sorption domains in model organic-mineral complexes[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(2): 234-242.
- [9] 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.
- [10] Gielen G J H P, Heuvel M R V, Clinton P W, et al. Factors impacting on pharmaceutical leaching following sewage application to land[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(4): 537-542.
- [11] 茶丽娟, 张迪, 彭红波, 等. 卡马西平在云南典型土壤上的吸附研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2011, 36(6): 61-66.
- CHA Li-juan, ZHANG Di, PENG Hong-bo, et al. Sorption of carbamazepine in Yunnan soils[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2011, 36(6): 61-66.
- [12] 王菲, 何江涛, 何宝南. 亚临界水处理模拟有机-矿质复合体形成机制探讨[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2495-2504.
- WANG Fei, HE Jiang-tao, HE Bao-nan. Forming process and mechanism of organic-mineral complexes under the condition of subcritical water treatment[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(8): 2495-2504.
- [13] 韩兰芳, 孙可, 康明洁, 等. 有机质官能团及微孔特性对疏水性有机污染物吸附的影响机制[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1811-1820.
- HAN Lan-fang, SUN Ke, KANG Ming-jie, et al. Influence of functional groups and pore characteristics of organic matter on the sorption of hydrophobic organic pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(11): 1811-1820.
- [14] 徐基胜, 赵炳梓. 可溶性有机碳在典型土壤上的吸附行为及机理[J]. 土壤, 2017, 49(2): 314-320.
- XU Ji-sheng, ZHAO Bing-zi. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on different typical soils in China[J]. *Soils*, 2017, 49(2): 314-320.
- [15] Hickey J P, Passino D R. Linear solvation energy relationships: "rule of thumb" for estimation of variable values[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(10): 1753-1760.
- [16] Johnson M D, Huang W L, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(8): 1680-1687.
- [17] Osunaa F J, Chain P, Cota A, et al. Impact of hydrothermal treatment of FEBEX and MX80 bentonites in water, HNO₃ and Lu(NO₃)₃ media: Implications for radioactive waste control[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 118: 48-55.
- [18] Ternes T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. *Water Research*, 1998, 32(11): 3245-3260.
- [19] 关颖莹. 基于LC-MS/MS检测渤海主要排污口和入海口32种药物的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- GUAN Ying-ying. A LC-MS/MS method developed to detect 32 drugs in water sampled from selected drain outlets and estuaries of the Bohai Sea[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [20] Drewes J E, Heberer T, Rauch T, et al. Fate of pharmaceuticals during ground water recharge[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2003, 23(3): 64-72.
- [21] Ferrari B, Paxeus N, Giudice R L, et al. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clobfibric acid, and diclofenac[J]. *Ecotox Environ Safe*, 2003, 55(3): 359-370.
- [22] 黄清利, 王朋, 张凤, 等. 氧氟沙星在不同性质碳基吸附剂上的吸附动力学特征[J]. 环境化学, 2016, 35(4): 651-657.
- HUANG Qing-li, WANG Peng, ZHANG Huang, et al. Sorption kinetics of ofloxacin by carbonaceous sorbents with different characteristics[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4): 651-657.
- [23] Ebrahim M, Makarfi I Y, Masikana M M, et al. Synthesis of ZSM-5 from impure and beneficiated Grahamstown kaolin: Effect of kaolinite content, crystallisation temperatures and time[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119(2): 213-221.
- [24] 刘钦甫, 左小超, 张士龙, 等. 高岭石-硬脂酸插层复合物的制备及结构模型的提出[J]. 无机化学学报, 2015, 1: 7-14.
- LIU Qin-fu, ZUO Xiao-chao, ZHANG Shi-long, et al. Synthesis and possible modeling of kaolinite-stearic acid intercalation compound[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 1: 7-14.
- [25] Liu X, Eusterhues K, Thieme J, et al. STXM and NanoSIMS investigations on EPS fractions before and after adsorption to goethite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(7): 3158-3166.
- [26] Klaus K, Wolfgang Z. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases[J]. *Soil Science Society of America*, 1997, 61: 64-69.
- [27] West T O, Six J. Considering the influence of sequestration duration and carbon saturation on estimates of soil carbon capacity[J]. *Climatic Change*, 2007, 80(1/2): 25-41.
- [28] Feng W T, Plante A F, Aufdenkampe A K, et al. Soil organic matter stability in organo-mineral complexes as a function of increasing C loading[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2014, 69: 398-405.
- [29] Theng B K G, Hashizume H. Clay-activated transformation of humic acid at high pressure and temperature[J]. *Applied Clay Science*, 1996, 10(6): 431-437.
- [30] Garshashia V, Jahangiria M, Anbiab M. Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 225-233.
- [31] Martias C, Villandier N, Thune E, et al. Binding and setting of kaolin

- based materials with natural organic acids[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 114:609-616.
- [32] 段滴童, 刘正猛. 红外光谱图的分区[J]. 华北煤炭医学院学报, 2006, 8(3):336-337.
- DUAN Li-tong, LIU Zheng-meng. Partition of infrared spectrogram [J]. *Journal of North China Coal Medical College*, 2006, 8(3):336-337.
- [33] Genest S C, Simpson M J, Simpson A J, et al. Analysis of soil organic matter at the solid-water interface by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 11(4):472-482.
- [34] Motta F L, Melo B A, Santana M H. Deprotonation and protonation of humic acids as a strategy for the technological development of pH-responsive nanoparticles with fungicidal potential[J]. *N Biotechnol*, 2016, 33(6):773-780.
- [35] 蔡冬鸣, 任南琪. 不同晶型锰氧化物去除水中亚甲基蓝染料的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(12):1971-1976.
- CAI Dong-ming, REN Nan-qi. Removal of methylene blue from aqueous solution onto manganese oxide with various crystal structures[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(12):1971-1976.
- [36] Brady P V, Cygan R T, Nagy K L. Molecular controls on kaolinite surface charge[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 183(2):356-364.
- [37] 于红艳, 张昕欣. 腐植酸与活性污泥对污染土壤联合修复研究[J]. 水土保持通报, 2012, 32(5):248-252.
- YU Hong-yan, ZHANG Xin-xin. Combined remediation of contaminated soil by humic acid and activated sludge[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2012, 32(5):248-252.
- [38] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(3):792-799.
- [39] Chiou C T, McGroddy S E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(2):264-269.
- [40] Arnarson T S, Keil R G. Organic-mineral interactions in marine sediments studied using density fractionation and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(12):1401-1415.
- [41] Mayes M, Jagadamma S, Ambaye H, et al. Neutron reflectometry reveals the internal structure of organic compounds deposited on aluminum oxide[J]. *Geoderma*, 2013, 192:182-188.
- [42] Lehmann J, Kinyangi J, Solomon D. Organic matter stabilization in soil microaggregates: Implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(1):45-57.