

水溶性有机物与多环芳烃结合特征的红外光谱学研究*

占新华¹ 周立祥^{1†} 杨红² 蒋廷惠¹

(1 南京农业大学资源与环境科学学院环境工程系, 南京 210095)

(2 南京农业大学理学院应用化学系, 南京 210095)

摘要 水溶性有机物(DOM)与多环芳烃(PAHs)之间的相互作用一直是尚未弄清的理论问题。对其正确阐释有利于更好地理解DOM对PAHs环境行为与生态效应的影响及科学地评估PAHs的环境风险,并对PAHs污染土壤的修复具有极其重要的意义。本研究以有机物料猪粪、污水污泥和带根茬水稻土作为DOM的提取材料,以菲(Phenanthrene, Phe)和芘(Pyrene, Pyr)为PAHs代表,采用红外光谱学技术研究DOM与PAHs的相互作用。红外图谱显示,供试DOM在4000~3000 cm⁻¹、2969~2900 cm⁻¹、1700~1375 cm⁻¹、1300~1000 cm⁻¹和900~600 cm⁻¹存在明显的吸收峰,这说明DOM中含有OH或酚OH、-NH、苯环、C=O及CH₂等功能团。对比DOM与DOM-Phe/Pyr的图谱发现,DOM-Phe/Pyr在4000~3000 cm⁻¹、1700~1375 cm⁻¹和900~600 cm⁻¹的吸收峰发生不同程度的朝长波方向飘移,表明NH π 和 π π 作用参与了DOM与Phe及Pyr结合物的形成。

关键词 多环芳烃; 水溶性有机物; NH π 作用; π π 作用; 红外光谱

中图分类号 X131 文献标识码 A

水溶性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)广泛存在于陆地和水环境中,能显著影响其中的疏水性有机物(Hydrophobic Organic Compounds)如多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)、多氯联苯和有机氯农药的传输和归趋^[1-3]。

PAHs因具有较强的致癌性和致突变性,受到人们的普遍关注,且已成为环境科学的热门研究化合物。一般认为,PAHs是疏水性的有机物,易被土壤和水体中的固相物质所吸持^[4,5]。因此,其在环境中的迁移性和生物有效性低。然而一些研究发现,DOM能增加PAHs在水中的溶解性^[6],促进被吸持PAHs的解吸^[7],增加PAHs的移动性和生物有效性,进而污染地下水^[6]及在生物体内富集^[8]。在这些研究中均涉及到PAHs与DOM的相互作用。此问题的阐明对于更好地理解DOM对PAHs类疏水性有机污染物环境行为与生态效应的影响、科学地评估PAHs的环境风险、PAHs污染土壤的修复具有极其重要的意义。DOM与PAHs相互作用常见的解释是DOM中含有疏水性组分,通过疏水作用或分配作用可增加PAHs的溶解性和迁移能力^[9,10]。近来,Zhu等报道阳离子也能与

PAHs芳香环上的 π 电子产生相当强的相互作用^[11]。因此,仅仅用疏水作用或分配作用来解释DOM与PAHs之间的相互作用不能令人满意。现代光谱学技术可为物质分子之间的相互作用提供直观、可靠和科学的证据^[12,13]。在DOM与PAHs的相互关系研究中,使用较多的是商业腐殖质或富啡酸(fulvic acid)。而农业上有机肥的施用和生物固体物质的土地利用是土壤与水体中DOM的重要来源。为此,本试验选用农业上常用的猪粪、生物固体物质污水污泥及带根茬水稻土作为DOM的提取原料,以菲和芘为PAHs的代表,运用红外光谱学技术研究DOM与PAHs相互作用的分子机制,为深入理解DOM对PAHs环境行为的影响提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂 菲(Phe)与芘(Pyr)(分析纯,购自Fluka公司,纯度>97%),其基本理化性质见表1,叠氮化钠(分析纯),溴化钾(光谱纯)。

* 国家自然科学基金项目(20377024, 40571073)和瑞典国际科学基金(IFS)项目(C/350F1)资助



† 通讯作者, Tel: 025-84395160; E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

作者简介: 占新华(1972~),男,南京农业大学资源与环境科学学院副教授,主要从事环境污染化学方面的研究工作

收稿日期: 2005-10-31; 收到修改稿日期: 2006-01-30

表1 供试多环芳烃的基本理化性质^[14-16]

Table 1 Basic physicochemical properties of selected PAHs in this study

供试 PAHs Selected PAHs	分子式 Chemical formula	分子量 Molecular weight	结构式 Structure	熔点 Melting point (°C)	沸点 Boiling point (°C)	蒸气压 Vapour pressure (Pa, Solid)	溶解度 Aqueous solubility (mg L ⁻¹)	logK _{ow}
菲 Phe	C ₁₄ H ₁₀	178		101	339	0.02	1.1	4.57
芘 Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202		156	360	0.000 6	0.132	5.18

1.1.2 供试物料 猪粪(取自南京农业大学养殖场)、污水污泥(采自无锡芦村污水处理厂,为二级处理的脱水干化污泥)、带根茬水稻土(采自南京市江宁区秣陵镇)。

1.2 方法

1.2.1 有机物料中水溶性有机物(DOM)的提取

猪粪、污泥和带根茬水稻土分别采用1:10、1:6和1:4的固液比(物料干重/g/超纯水体积/ml),在25℃、200 r min⁻¹的水平恒温振荡机上振荡16 h,然后于4℃、12 000 r min⁻¹离心20 min,上清液过0.45 μm的滤膜,滤液中的有机物即为DOM,其浓度采用TOC仪(TOC-5000A,岛津)测定的水溶性有机碳(DOC)表示^[17]。

1.2.2 DOM与菲(Phe)和芘(Pyr)结合物的制备 将提取的DOM置于1 000 Da的透析袋(Spectra/Por 7, Spectrum Industries, California)中按文献[18]进行透析。将透析后DOM(M.W. (Molecular Weight) > 1 000 Da)的浓度稀释成一致。吸取3份30 ml DOM溶液,1份进行冰冻干燥;在另2份中分别加入一定量的Phe和Pyr的甲醇溶液,同时加入NaN₃,使溶液中NaN₃浓度为200 mg L⁻¹(以抑制溶液中的微生物),然后在25℃、200 r min⁻¹的摇床上振荡2 h。接着转移到1 000 Da的透析袋中进行再次透析即可得到袋内DOM-Phe/Pyr结合物的溶液,对其进行冰冻干燥。同时,将Phe和Pyr的NaN₃溶液一起进行冰冻干燥。

1.2.3 傅立叶变换红外光谱分析(FT-IR) 将1 mg上述冻干的样品与400 mg干燥的KBr(光谱纯)磨细混匀,在10 t cm⁻²压强下压成薄片并维持1 min,用FT-IR光谱仪(Nicolet Magna FTIR-550)测定并记录其光谱。所有样品的测定条件完全一致。

2 结果与讨论

2.1 DOM与Phe的结合特征

许多研究都曾报道DOM能促进PAHs的溶解和迁移^[6,7]。对其相互作用的机制,较普遍的解释是由

于疏水作用和分配作用所致^[9,10]。除了疏水作用和分配作用外,是否还存在其他相互作用鲜有报道。本试验条件下,DOM与Phe相互作用的红外光谱如图1所示。图中主要吸收峰的位置列于表2。由图1a可知,Phe的谱带主要位于3 400~3 000、1 625~1 430和640 cm⁻¹。3 400~3 000 cm⁻¹和640 cm⁻¹处强吸收峰分别是由芳香环上C-H的伸缩振动与弯曲振动所引起;而1 625~1 430 cm⁻¹的谱带则对应于芳香环上C=C的伸缩振动^[19-21],这3个吸收区是芳香环类物质的特征吸收区域。2 125 cm⁻¹强吸收谱带是NaN₃中N≡N=N的不对称伸缩振动吸收峰^[22]。

水稻土DOM在4 000~3 000 cm⁻¹存在一个宽且强的吸收带(图1b),依据Morrison等的解析^[23],这是H键键合的COOH、醇及苯酚中的OH的伸缩振动吸收峰;3 559和3 419 cm⁻¹是N-H的伸缩振动双峰;3 250 cm⁻¹为苯环上C-H的伸缩振动吸收峰;脂肪族饱和C-H键的伸缩振动吸收区在2 960~2 850 cm⁻¹;1 706 cm⁻¹是醛、酮、羧酸和酯C=O伸缩振动吸收峰;1 625 cm⁻¹为苯环、烯烃类C=C和分子间或分子内形成氢键的羧酸中的C=O的伸缩振动峰;1 456 cm⁻¹中等强度吸收峰是N-H弯曲振动的吸收峰;1 260~1 000 cm⁻¹的强吸收峰是多糖类、醇类、羧酸类及酯类C-O的伸缩振动峰;870~640 cm⁻¹的尖峰是苯环C-H面外弯曲振动吸收峰——苯环类物质的特征峰。4 000~3 000 cm⁻¹、1 625 cm⁻¹和870~640 cm⁻¹吸收峰的存在说明土壤DOM中含有苯环和酚基功能团;3 559 cm⁻¹、3 419 cm⁻¹和1 465 cm⁻¹处的吸收峰则表征样品中NH的存在;4 000~3 000 cm⁻¹、1 706 cm⁻¹及1 260~1 000 cm⁻¹吸收峰预示着土壤DOM中有羧酸;而4 000~3 000 cm⁻¹和1 260~1 000 cm⁻¹吸收峰表明了多糖的存在。DOM±Phe结合物的图谱(图1c)与土壤DOM(图1b)略有区别,具体体现在:DOM±Phe结合物在3 559 cm⁻¹、3 419 cm⁻¹、1 456 cm⁻¹和699 cm⁻¹的吸收峰向长波方向飘移了15 cm⁻¹以上,这表明土壤

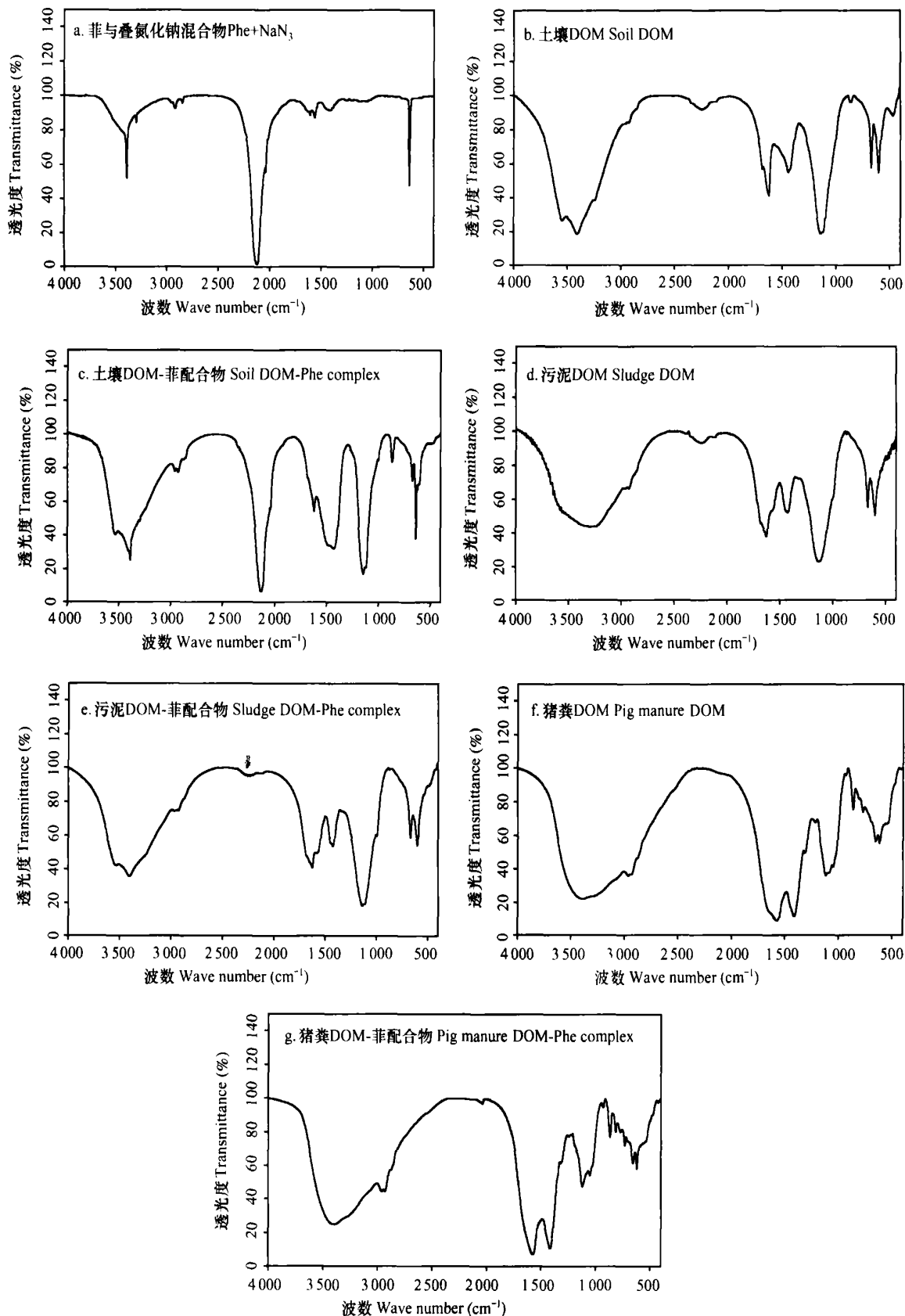


图 1 不同来源 DOM 与 Phe 结合物的红外光谱图

Fig. 1 FF IR spectra of complexes of phenanthrene and DOM derived from different sources

DOM 中的 NH 和苯环参与了 DOM \pm Phe 结合物的形成,即土壤 DOM 是通过 NH- π 及 π - π 相互作用与 Phe 结合。Munoz 等报道了吡啶与苯环类物质之间可产生 NH- π 相互作用^[24]。Wijnja 等通过核磁共振波谱也证实了 Phe 与腐殖质中的苯环存在 π - π 相互作用^[15]。此外,DOM \pm -Phe 结合物图谱在 2 125 cm^{-1} 有 N \equiv N=N 的不对称伸缩振动强吸收峰,这是尚未透析出来的 N $_3^-$ 的吸收峰。

污泥 DOM 的红外光谱(图 1d) 显示其存在 6 个强吸收区(4 000~ 3 000 cm^{-1} 、1 825~ 1 500 cm^{-1} 、1 500~ 1 375 cm^{-1} 、1 375~ 875 cm^{-1} 、688 cm^{-1} 、610 cm^{-1}) 和 2 个弱吸收区(3 000~ 2 875 cm^{-1} 、2 375~ 2 125 cm^{-1})。4 000~ 3 000 cm^{-1} 为 H 键键合的 -COOH、醇及苯酚中的 -OH 的伸缩振动吸收峰。由于此吸收峰太强,以致 N-H 的伸缩振动峰被掩盖而不明显。污泥 DOM 在 1 625 cm^{-1} 也存在苯环、烯烃类 C=C 和分子间或分子内形成氢键的羧酸中的 C=O 的伸

缩振动峰。1 419 cm^{-1} 是污泥 DOM 中 N-H 的弯曲振动峰。1 125 cm^{-1} 强吸收峰是多糖类、醇类、羧酸类及酯类 C-O 的伸缩振动峰。同时,污泥 DOM 在 690~ 610 cm^{-1} 存在 N-H 和苯环上 C-H 的面外弯曲振动吸收峰。3 000~ 2 875 cm^{-1} 是饱和 C-H 的伸缩振动峰,2 375~ 2 125 cm^{-1} 弱吸收峰是 -NH $_4^+$ 的多重复合谱带^[25]。4 000~ 3 000 cm^{-1} 、1 625 cm^{-1} 和 1 125 cm^{-1} 的吸收峰表明污泥 DOM 中存在羧酸及多糖。2 375~ 2 125 cm^{-1} 、1 419 cm^{-1} 与 690~ 610 cm^{-1} 吸收峰的存在预示着样品里含有肽类和蛋白质。4 000~ 3 000 cm^{-1} 和 690~ 610 cm^{-1} 吸收峰说明污泥 DOM 含有苯环和酚基功能团。污泥 DOM-Phe 结合物图谱(图 1e) 与污泥 DOM 的图谱稍有差异,主要是 N-H 的伸缩振动双峰(3 531 cm^{-1} 和 3 406 cm^{-1}) 变得比较明显;688 cm^{-1} 吸收峰向长波方向飘移了 13 cm^{-1} 。这些图谱差异也说明污泥 DOM 是通过 NH- π 及 π - π 相互作用与 Phe 结合。

表 2 DOM-Phe 结合物红外光谱图主要吸收峰位置

Table 2 Main infrared absorption peaks in the FT-IR spectra of DOM-Phe complexes

样品 Samples	吸收峰位置 Infrared absorption frequencies (cm^{-1})													
菲与叠氮化钠混合物 Phe+ NaN $_3$	3 404	3 294	2 971	2 934	2 125	2 044	1 625	1 566	1 438				640	
土壤 DOM Soil DOM	3 559	3 419	3 250	2 971	2 934	2 250	2 125	1 625	1 456	1 154	1 125	875	699	610
土壤 DOM-菲配合物 Soil DOM-Phe complex	3 544	3 390	3 293	2 971	2 919		2 125	1 625	1 434	1 154	1 125	875	684	640
污泥 DOM Sludge DOM	4 000~ 3 000			2 969	2 919	2 250	2 125	1 625	1 419		1 125		688	610
污泥 DOM-菲配合物 Sludge DOM-Phe complex	3 531	3 406		2 969	2 919	2 250	2 125	1 625	1 419	1 156	1 110	1 000	675	610
猪粪 DOM Pig manure DOM	4 000~ 3 000			2 971	2 919			1 582	1 419	1 140	1 096	875	669	625
猪粪 DOM-菲配合物 Pig manure DOM-Phe complex	4 000~ 3 000			2 971	2 919		2 029	1 559	1 419	1 125	1 059	875	669	625

猪粪 DOM 出现 4 个强或中等强度吸收区域(4 000~ 3 000 cm^{-1} 、1 625~ 1 375 cm^{-1} 、1 250~ 1 000 cm^{-1} 及 700~ 500 cm^{-1}) 与 2 个弱吸收区(3 000~ 2 875 cm^{-1} 、875 cm^{-1})。4 个强或中等强度吸收峰分别对应于 H 键键合的 -COOH、醇及苯酚中的 -OH 的伸缩振动, N-H 的弯曲振动, 多糖类、醇类、羧酸类及酯类 C-O 的伸缩振动与 N-H 和苯环上 C-H 的弯曲振动。2 个弱吸收谱区则是脂肪族饱和 C-H 的伸缩振动和苯环 C-H 的面外弯曲振动。比较猪粪 DOM 与

猪粪 DOM-Phe 结合物图谱不难发现,猪粪 DOM-Phe 结合物在 1 582 cm^{-1} 处向长波方向飘移了 23 cm^{-1} 。另外,在 1 250~ 1 000 cm^{-1} 也出现向长波方向飘移。谱带飘移表明猪粪 DOM 中的 N-H 和 C-O 功能团参与了结合物的形成。

2.2 DOM 与 Pyr 的结合特征

在 4 000~ 500 cm^{-1} 范围内, Pyr 及 Pyr 与 DOM 结合物的红外光谱如图 2 所示,其对应的主要吸收峰的位置列于表 3。Pyr 的红外图谱(图 2a) 与 Phe 很相似,

也存在 2 个强吸收区和 1 个弱吸收区(3 400~ 3 000、640 cm^{-1} 和 1 625~ 1 430), 分别是苯环上 C-H 的伸缩振动与弯曲振动及苯环 C=C 的伸缩振动吸收峰。其区别仅在于 4 000~ 3 000 cm^{-1} Pyr 吸收峰的位置朝

长波方向飘移了稍许。Hudgins 等研究结果也表明在 3 500~ 3 000 cm^{-1} Phe 的吸收峰位置靠近短波方向, 而 Pyr 的吸收峰则偏向于长波方向^[26]。另外, 2 125 cm^{-1} 也有 $\text{N} \equiv \text{N} = \text{N}$ 的不对称伸缩振动强吸收峰。

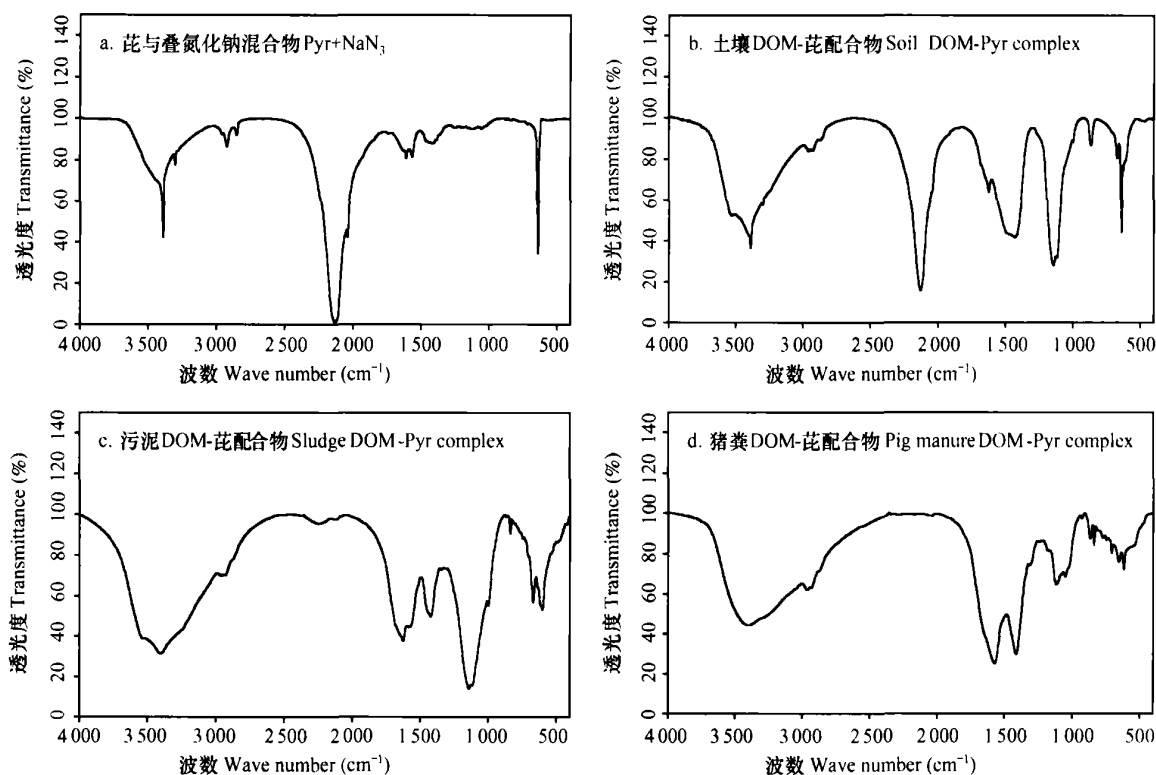


图 2 不同来源 DOM 与 Pyr 结合物的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of complexes of pyrene and DOM derived from different sources

表 3 DOM-Pyr 结合物红外光谱图主要吸收峰位置

Table 3 Main infrared absorption peaks in the FT-IR spectra of DOM-Pyr complexes

样品 Samples	吸收峰位置 Infrared absorption frequencies (cm^{-1})													
苊与叠氮化钠混合物 Pyr+ NaN_3	3 375	3 309	2 971	2 904	2 125	2 044	1 625	1 566	1 438				640	
土壤 DOM Soil DOM	3 559	3 419	3 250	2 971	2 934	2 250	2 125	1 625	1 456	1 154	1 125	875	699	610
土壤 DOM 苊配合物 Soil DOM-Pyr complex	3 529	3 390	3 309	2 971	2 934		2 125	1 625	1 434	1 169	1 125	875	684	640
污泥 DOM Sludge DOM	4 000~ 3 000		2 969	2 919	2 250	2 125	1 625	1 419			1 125		688	610
污泥 DOM 苊配合物 Sludge DOM-Pyr complex	3 531	3 406		2 969	2 919	2 250	2 111	1 625	1 419	1 156	1 125	1 000	669	594
猪粪 DOM Pig manure DOM	4 000~ 3 000		2 971	2 919				1 582	1 419	1 140	1 096	875	669	625
猪粪 DOM 苊配合物 Pig manure DOM-Pyr complex	4 000~ 3 000		2 971	2 919		2 059	1 574	1 419	1 134	1 059	890/860	669	625	

DOM-Pyr 结合物红外图谱与相应的 DOM-Phe 结合物类似,只是发生飘移的吸收峰其飘移的程度不同。因此, NH- π 和 π - π 相互作用也参与了 DOM 与 Pyr 结合物的形成。

3 结 论

Phe、Pyr 及 DOM-Phe/Pyr 的 FT-IR 光谱表明, PAHs 与 DOM 之间的相互作用除了分配作用和疏水作用外,尚有 NH- π 和 π - π 相互作用的参与。因而 NH- π 和 π - π 相互作用在 DOM 对 PAHs 的增溶、吸持和迁移等环境行为的影响过程中理应起着重要作用,相关研究需要进一步展开。

参 考 文 献

- [1] Raber B, Kögel-Knabner I, Stein C, *et al.* Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere*, 1998, 36: 79~ 97
- [2] Hunchak Kariouk K, Schweitzer L, Suffet I H. Partitioning of 2,2',4,4'-tetrachlorobiphenyl by the dissolved organic matter in oxic and anoxic porewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 639~ 645
- [3] Ravichandran M, Alken G R, Reddy M M, *et al.* Enhanced dissolution of Cinnabar (Mercuric Sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3 305~ 3 311
- [4] Kögel-Knabner I, Kai U T, Bernd R. Desorption of PAHs from soil in the presence of dissolved organic matter: Effect of solution composition and aging. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29(3): 906~ 916
- [5] Raber B, Kögel-Knabner I. Influence of origin and properties of dissolved organic matter on partition of polycyclic aromatic hydrocarbons. *European Journal of Soil Science*, 1997, 48: 443~ 455
- [6] Mackay A A, Gschwend P M. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 1 320~ 1 328
- [7] Totsche K U, Danzer J, Kögel-Knabner I. Dissolved organic matter enhanced retention of PAHs in soil miscible displacement experiments. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26: 1 090~ 1 100
- [8] Lise S P, Larsen E H, Lausen P B, *et al.* Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 3 057~ 3 063
- [9] Chiou C T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In: Sawhney B L, Brown K. eds. *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA, Special Publication No. 22. Madison, Wisconsin: SSSA, Inc. and American Society of Agronomy, Inc., 1989. 1~ 29
- [10] Karickhoff S W. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.*, 1984, 110: 707~ 735
- [11] Zhu D, Herbert B E, Schlautman M A, *et al.* Cationic π bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *J. Environ. Qual.*, 2004, 33: 1 322~ 1 330
- [12] Smernik R J. A new way to use solid state carbon 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy to study the sorption of organic compounds to soil organic matter. *J. Environ. Qual.*, 2005, 34: 1 194~ 1 204
- [13] Elustondo F, Dalibart M, Deroult J, *et al.* Matrix isolation spectroscopy study of iron reactivity towards PAHs. *Phys. Chem. Earth (C)*, 1999, 24(5): 583~ 589
- [14] Douben P E T. PAHs: Ecotoxicological Perspective. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. 9~ 33
- [15] Wijnja H, Pignatello B J, Malekani K. Formation of π - π complexes between phenanthrene and model π -acceptor humic subunits. *J. Environ. Qual.*, 2004, 33: 265~ 275
- [16] Radziszewski J G, Michi J. Infrared linear dichroism of solutes in stretched polyethylene using fourier transform spectroscopy: Pyrene. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85: 2 934~ 2 937
- [17] 占新华, 周立祥, 沈其荣, 等. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征. *环境科学学报*, 2001, 21(4): 470~ 474. Zhan X H, Zhou L X, Shen Q R, *et al.* Change of spectroscopy characterization of DOM during composting (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(4): 470~ 474
- [18] 占新华, 周立祥, 黄焕忠. 城市污泥堆肥过程中水溶性有机物的理化特性变化. *中国环境科学*, 2003, 23(4): 390~ 394. Zhan X H, Zhou L X, Wong J W C. The changes of physicochemical characterizations of dissolved organic matter during composting sludge (In Chinese). *China Environmental Science*, 2003, 23(4): 390~ 394
- [19] Mayo D W, Miller F A, Hannah R W. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 101~ 140
- [20] Ellinger Y, Pauzat F, Lengsfeld B H. Modelling the signatures of interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons with quantum chemistry. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1999, 458: 203~ 215
- [21] Cook D J, Schlemmer S, Balucani N, *et al.* Infrared emission spectra of candidate interstellar aromatic molecules. *Nature*, 1996, 380: 227~ 229
- [22] Jensen J O. Vibrational frequencies and structural determination of cyanogens azide. *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 2005, 730: 233~ 237
- [23] Morrison R T, Boyd R N. *Organic Chemistry (5th Ed.)*. Newton, Massachusetts: Allyn & Bacon, Inc., 1987. 574~ 576
- [24] Munoz M A, Ferrero R, Camona C, *et al.* Hydrogen bonding interactions between indole and benzenoid π -bases. *Spectrochimica Acta (Part A)*, 2004, 60: 193~ 200
- [25] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Solid state carbon 13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1989, 53: 1 695~ 1 701
- [26] Hudgins D M, Sandford S A. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. PAHs containing two to four rings. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102: 329~ 343

INFRARED SPECTROSCOPY OF DOM-PAHs COMPLEXES

Zhan Xinhua¹ Zhou Lixiang^{1†} Yang Hong² Jiang Tinghui¹

(1 Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(2 Department of Applied Chemistry, College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract The complexes of dissolved organic matter (DOM) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) play an important role in environmental behaviors of PAHs. Interactions between DOM and PAHs are involved in forming complexes of DOM and PAHs. However, besides partitioning and hydrophobic effects, little is known of the interactions between DOM and PAHs. In the paper, the interactions of DOMs derived from paddy soil, pig manure and sewage sludge respectively with phenanthrene (Phe) and pyrene (Pyr) were investigated with Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. With all the DOMs tested, absorption peaks were found in the bands of 4 000~ 3 000 cm^{-1} , 2 969~ 2 900 cm^{-1} , 1 700~ 1 375 cm^{-1} , 1 300~ 1 000 cm^{-1} , and 900~ 600 cm^{-1} , suggesting that DOM contained O-H (hydrogen bonded alcohols, phenols and carboxylic acids), N-H (amines), aromatic ring, C-O (polysaccharides, carboxyl), and CH_2 function groups. Comparison of the FT-IR spectra of DOM and DOM-Phe/Pyr revealed that absorption peaks of DOM-Phe/Pyr in the bands of 4 000~ 3 000 cm^{-1} , 1 700~ 1 375 cm^{-1} , and 900~ 600 cm^{-1} shifted to longer wavelengths, indicating that there existed NH- π and π - π interactions in the formation of complexes of PAHs and DOM.

Key words PAHs; DOM; NH- π interaction; π - π interaction; Infrared spectroscopy