

紫外辐射强度对土壤中 PAHs 催化降解的影响

张利红^{1,2}, 李雪梅³, 陈忠林², 李培军¹

(1.中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016;2. 辽宁大学环境学院, 辽宁 沈阳 110036;3. 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘要:以土壤为介质,菲(Phe)、芘(Pyr)和苯并[a]芘(BaP)为目标污染物,研究了纳米 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 为催化剂下,紫外辐射强度对光催化降解多环芳烃及动力学参数的影响。结果表明,随着辐射强度的增加,光催化降解 PAHs 的速率常数增加,半衰期缩短。当辐射强度从 527 μW·cm⁻² 增加到 1 071 μW·cm⁻², 纳米 TiO₂ 催化下,BaP 光催化降解速率常数从 0.005 3 h⁻¹ 增加到 0.007 8 h⁻¹, Pyr 降解速率常数从 0.001 7 h⁻¹ 增加到 0.003 7 h⁻¹, Phe 降解速率常数从 0.003 9 h⁻¹ 增加到 0.006 0 h⁻¹;Fe₂O₃ 催化下,BaP 光催化降解速率常数从 0.004 9 h⁻¹ 增加到 0.006 9 h⁻¹, Pyr 降解速率常数从 0.001 6 h⁻¹ 增加到 0.003 6 h⁻¹, Phe 降解速率常数从 0.003 8 h⁻¹ 增加到 0.005 3 h⁻¹。随辐射强度的增加,Pyr 的光催化降解的速率常数和半衰期变化最大。

关键词:辐射强度;土壤;PAHs;光催化降解;动力学

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-1711-05

Effect of UV Radiant Intensity on Photocatalytic Degradation of PAHs on Soil Surface

ZHANG Li-hong^{1,2}, LI Xue-mei³, CHEN Zhong-lin², LI Pei-jun¹

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Environmental College, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 3.College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: This paper studied the photocatalytic degradation of phenanthrene (Phe), pyrene (Pyr) and benzo[a]pyrene (BaP) in soil as target contaminants and its dynamics using nano-TiO₂ or Fe₂O₃ as catalyst under different UV radiant intensities. The results show that the photocatalytic degradation rates of the three PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) increase with the increase of UV irradiation intensity, but the half-life of photocatalytic degradation is decreased. As UV radiant intensity increases from 527 to 1 071 μW·cm⁻² using nano-TiO₂ as catalyst, the photocatalytic degradation rate of BaP increases from 0.005 3 h⁻¹ to 0.007 8 h⁻¹, Pyr increases from 0.001 7 h⁻¹ to 0.003 7 h⁻¹, and Phe increases from 0.003 9 h⁻¹ to 0.006 0 h⁻¹, while, using Fe₂O₃ as catalyst, the photocatalytic degradation rates of BaP, Pyr and Phe increase from 0.004 9 h⁻¹ to 0.006 9 h⁻¹, from 0.001 6 h⁻¹ to 0.003 6 h⁻¹, and from 0.003 8 h⁻¹ to 0.005 3 h⁻¹ respectively. Of the three contaminates, the photocatalytic degradation rate and half-life of photocatalytic degradation of Pyr vary most greatly with the increase of radiant intensity.

Keywords: radiant intensity; soil; PAHs; photocatalytic degradation; dynamics

多环芳烃(PAHs)是环境中广泛存在的一类有机污染物。其来源有两个方面:天然源和人为源。人为活动特别是化石燃料的燃烧是环境 PAHs 的主要来源^[1-3]。作为环境污染物的 PAHs 之所以受到人们的关

注,首先是因为有些 PAHs 的致癌、致畸和致突变^[4],其次是由于 PAHs 稳定、难于降解,在环境中呈不断增加的趋势。近年来,紫外光照射与半导体 TiO₂ 及 Fe₂O₃ 联合作用的光催化过程已被许多研究成果证明是行之有效和非常有益的降解处理污染物的一门新技术^[5-10]。有研究表明在水体和溶胶状态下的多环芳烃的光降解受到光照强度的影响^[11-13]。但对于紫外辐射强度对土壤中多环芳烃的光降解和光催化降解的影响还未见报道。本文对紫外辐射强度对纳米 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 催化光降解土壤中多环芳烃及动力学参数

收稿日期:2007-10-08

基金项目:中科院知识创新工程重大项目 kzcxl-yw-06-03;国家重点基础研究发展计划(2004CB418506);国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA061101)

作者简介:张利红(1967—),男,内蒙古包头人,博士生,副教授,主要研究方向为污染生态。E-mail:lihongzhang132@163.com

通讯作者:李培军

的影响进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

菲(Phe)、芘(Pyr)和苯并[a]芘(BaP)均为德国 Fluka 公司生产(纯度大于 97%)。纳米 TiO₂ 由 De-gussa 生产(锐钛型,表面积:50 m²·g⁻¹。平均直径:20 nm)。Fe₂O₃ 由北京化学试剂厂生产,甲醇(色谱纯)由山东禹王公司生产,正己烷、二氯甲烷由天津康可德公司生产。

主要仪器有 1090-II 高效液相色谱仪(美国惠普公司)、高速离心机(北京生产)、超声水浴振荡器(江苏昆山生产)和自制紫外光照装置。

1.2 土壤样品的制备

清洁土采自中国科学院沈阳生态研究所沈阳生态站 0~10 cm 表层草甸棕壤,pH 值为 6.8,有机碳为 17.8 g·kg⁻¹,全氮为 1.1 g·kg⁻¹,全磷为 0.35 g·kg⁻¹。去除杂物,室内风干,研磨后过 1 mm 的筛子,然后间歇式高压蒸汽灭菌 2 次(每次 30 min,121 ℃)。

将 BaP、Pyr、Phe 的甲醇溶液按 40 mg·kg⁻¹ 分别滴加到等分的灭菌土壤样品中,混合均匀,通风橱内放置 24 h 使溶剂自然挥发,然后将污染土样等分后分别加入 2% 的 TiO₂(wt)和 7% 的 Fe₂O₃(wt),混合均匀,放入冰箱中避光保存。

1.3 PAHs 光解实验

分别称取不同处理的土壤样品 5 g 置于直径为 9 cm 的培养皿中并均匀摊平。将土壤样品置于密闭光解反应箱的有效光照区域(光照均匀,光照强度恒定)进行光照,定时取样,3 次重复。对应各个样品的空白在暗箱中避光放置以考察吸附、挥发及化学降解等因素对 PAHs 浓度的影响。紫外辐射强度分别为 1 071、856、527 μW·cm⁻²。在不同辐射强度下,其他条件一致,紫外光照主波长为 254 nm,温度为(30±1)℃,湿度为 35%±2%。

1.4 提取方法

将培养皿中土样移入离心管中并加入二氯甲烷(土:二氯甲烷=1 g:5 mL),超声水浴振荡 2 h,水温不超过 40 ℃,4 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,取一定量上清液过湿润的硅胶预处理柱,用正己烷与二氯甲烷的混合液洗脱两次,氮气吹干,甲醇定容后用 HPLC 方法测定 PAHs 浓度。BaP 的回收率为(95.25±2.04)%,Pyr 的回收率为(96.07±2.81)%,Phe 的回收率为(92.43±3.02)%。

1.5 测定方法

PAHs 用惠普 1090-II 高效液相色谱仪测定,仪器配有二极管阵列检测器,色谱柱为 C-18 烷基硅胶柱,流动相:甲醇:水=85:15,流速:0.8 mL·min⁻¹,进样量:10 μL,测定时间 20 min,测定波长 290 nm。

数据分析采用单因子方差分析 LSD 多重比较。

2 结果与分析

2.1 紫外辐射强度对 TiO₂ 催化光降解 PAHs 动力学的影响

紫外辐射强度对 PAHs 的光催化降解的影响如图 1 所示。该图给出了不同 PAHs 在不同时刻残留量与起始浓度比值的对数随时间变化的趋势。从图中可以看到随着紫外辐射强度从 527 增加到 1 071 μW·cm⁻²,比值对数的值逐渐减小,表明 Phe、Pyr 和 BaP 的光催化降解加快。在整个辐射周期内,随着紫外辐射强度的增加,残留率逐渐减少。原因是辐射强度增加,光子数量增多,产生的激发态分子增多,使降解反应发生的更快;辐射强度增加,使催化剂 TiO₂ 表面产生更多激发电子从价带跃迁到导带,生成高活性的电子(e⁻),而在价带上留下带正电的空穴(h⁺),产生了更多的电子空穴对^[9],使催化降解速率加快。

对不同辐射强度条件下,土壤表层的 PAHs 的光催化降解的实验结果进行拟合符合准一级动力学方程,可以用准一级动力学模型来描述^[14],方程如下:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

式中: C₀ 和 C_t 分别表示时间为 0 和 t 时 PAHs 的浓度, k 为反应速率常数。

半衰期是通过方程(2)来计算的,它是把方程(1) C_t 中的替换为 C₀/2 推导而来的:

$$t_{1/2} = \ln 2 \cdot 1/k \quad (2)$$

表 1 给出了辐射强度对 TiO₂ 催化光降解土壤 PAHs 动力学参数的影响,随着辐射强度的增加, BaP 光催化降解速率常数从 0.005 3 h⁻¹ 增加到 0.007 8 h⁻¹, 半衰期从 130.77 h 减少到 89.34 h; Pyr 光催化降解速率常数从 0.001 7 h⁻¹ 增加到 0.003 7 h⁻¹, 半衰期从 407.71 h 减少到 187.32 h; Phe 光催化降解速率常数从 0.003 9 h⁻¹ 增加到 0.006 0 h⁻¹, 半衰期从 177.72 h 减少到 115.52 h。从上面的结果中可以看出, Pyr 在不同辐射强度下的变化最快。在 BaP 的光催化降解中, 当辐射强度从 527 μW·cm⁻² 增加到 1 071 μW·cm⁻², 也就是约增加 1 倍时, 光催化降解效率增加 47%, Pyr 的光解效率增加 118%, Phe 增加 54%, 在 527~

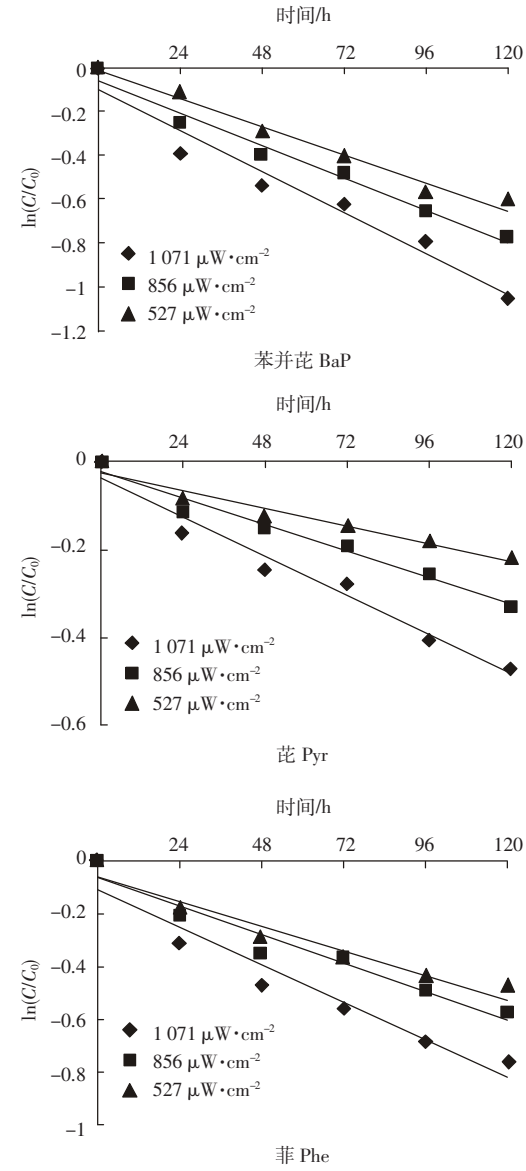


图 1 紫外辐射强度对 TiO₂ 催化光降解 PAHs 的影响
Figure 1 Effect of UV radiant intensity on PAHs photocatalytic degradation in soil using TiO₂ as catalyst

$1071 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,随着辐射强度的增加,光催化降解 Pyr 是比较经济的。

2.2 紫外辐射强度对 Fe₂O₃ 催化光降解 PAHs 动力学的影响

PAHs 污染土壤置于不同紫外辐射强度的光照下进行催化降解。对不同时刻残留与起始浓度比值的对数与时间作图,结果呈直线变化,表明它们的反应符合准一级动力学。直线的斜率则表示光解速率的常数,直线的斜率大,光催化降解迅速,负值表示污染物的减少。从图 2 中可以看到随着辐射强度的增加,Fe₂O₃ 催化下 Phe、Pyr 和 BaP 的光降解加快,这是因为 PAHs 降解的能量来源于紫外光的辐射。一般情况下 PAHs 都处于它们的稳定状态,这种稳定的状态被称为基态(ground state)。在吸收紫外光后,其分子的电子吸收光能,从原来的能级跃迁到更高的能级,处于一个高能的和不稳定的状态,被称为激发态(excited)。激发态很容易失去其被激发时所获得的能量,通过失活重新回到其稳定的基态^[15]。紫外光的辐射强度大,提供的能量多,使更多的 PAHs 分子达到激发态,并参与降解反应,所以降解速率也越快。这种变化趋势与前面 TiO₂ 催化的结果一致。从斜率很明显地看到紫外辐射从 $527 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $856 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,Pyr 和 BaP 催化降解加快的较少,而从辐射 $856 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $1071 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,则增加的较快。Phe 的光催化降解,辐射从 $527 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $1071 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,降解速率增加的比较均一。在同一辐射强度条件下,BaP 的斜率最大,降解最快。

将不同辐射强度条件下 Phe、Pyr 和 BaP 的催化降解进行模拟,得到不同辐射强度对光催化降解动力学参数的影响(表 2)。BaP 在 Fe₂O₃ 催化下当辐射强度从 $527 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $1071 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,光催化

表 1 紫外辐射强度对 TiO₂ 催化光降解 PAHs 动力学参数的影响
Table 1 Effect of UV radiant intensity on the dynamical parameters of PAHs photocatalytic degradation in soil using TiO₂ as catalyst

PAHs	辐射强度/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	动力模型	光解速率常数/ h^{-1}	半衰期/h	相关系数/ r^2
BaP	1 071	$C_i=90.88\text{e}^{-0.0078t}$	0.007 8	89.34	0.955 8
	856	$C_i=94.56\text{e}^{-0.0061t}$	0.006 1	113.62	0.980 1
	527	$C_i=98.93\text{e}^{-0.0053t}$	0.005 3	130.77	0.976 8
Pyr	1 071	$C_i=96.46\text{e}^{-0.0037t}$	0.003 7	187.32	0.969 0
	856	$C_i=97.77\text{e}^{-0.0025t}$	0.002 5	277.24	0.973 9
	527	$C_i=97.49\text{e}^{-0.0017t}$	0.001 7	407.71	0.950 7
Phe	1 071	$C_i=89.86\text{e}^{-0.0060t}$	0.006 0	115.52	0.933 6
	856	$C_i=93.89\text{e}^{-0.0045t}$	0.004 5	154.02	0.947 0
	527	$C_i=94.19\text{e}^{-0.0039t}$	0.003 9	177.72	0.941 2

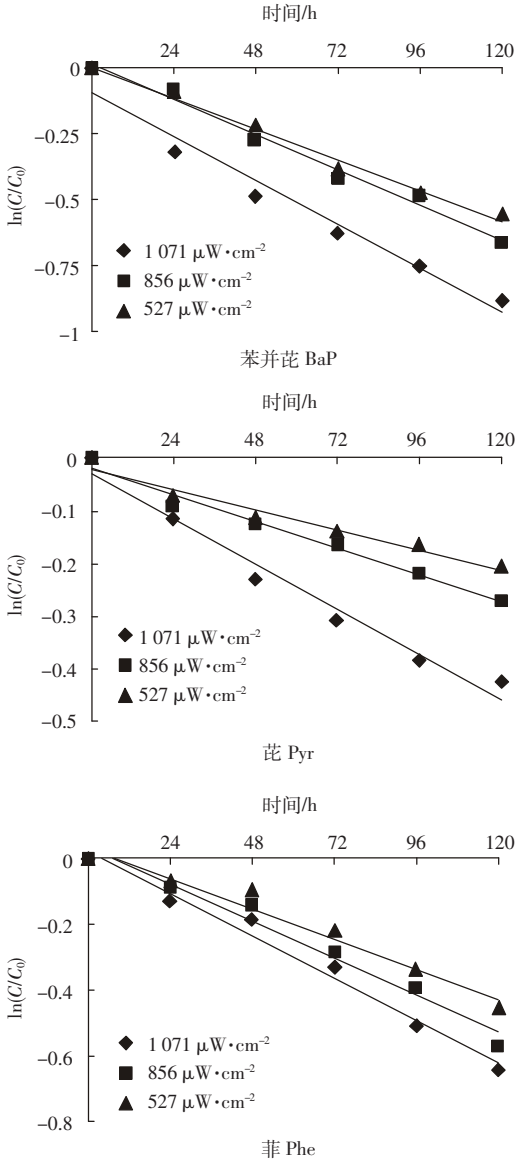


图 2 紫外辐射强度对 Fe₂O₃ 催化光降解 PAHs 的影响
Figure 2 Effect of UV radiant intensity on PAHs photocatalytic degradation in soil using Fe₂O₃ as catalyst

降解的半衰期从 141.45 h 减少到 100.45 h,减少了近 30%。当紫外辐射强度从 527 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 1 071 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,Pyr 的光催化降解的半衰期减少的幅度非常大,从 433.19 h 减少到 192.53 h,减少了近 55%;Phe 光催化降解的半衰期从 182.39 h 减少到 130.77 h,减少了近 30%,降解半衰期减少的幅度同 BaP 相差不大。在前面研究 TiO₂ 催化下不同辐射强度对降解土壤中 PAHs 影响中得到的结果也是这样,随着辐射强度 527 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 1 071 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,光解 Pyr 的效率增加最多,Phe 和 BaP 增加的效率基本相同,这种效率变化的差异是由于污染物质结构和性质的差异所决定的。比较两种半导体催化可以发现在相同的辐射强度下,TiO₂ 催化光解快于 Fe₂O₃ 催化。

3 结论

紫外辐射强度是影响土壤中 PAHs 光催化降解的一个重要因素。在 TiO₂ 或 Fe₂O₃ 催化下,BaP、Pyr 和 Phe 的光解表现出一致的变化趋势,辐射强度发生变化,土壤中 PAHs 光催化降解动力学参数随之变化。随着辐射强度的增加,光催化降解的速率常数增加,半衰期缩短。由于不同 PAHs 的结构差异,使得 BaP、Pyr 和 Phe 的催化降解随辐射强度的增加,降解速率的变化幅度不同,在两种催化剂条件下,Pyr 的光催化降解的速率常数和半衰期变化最大,辐射强度对光催化降解的影响是同 PAHs 本身的结构和性质密切相关的。

参考文献:

[1] Benner B A, Jr Bryner N P, Wise S A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the combustion of crude oil on water [J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24:1418–27.
[2] Freeman D J, Cattell F C R. Woodburning as a source of atmospheric

表 2 紫外辐射强度对 Fe₂O₃ 催化光降解 PAHs 动力学参数的影响

Table 2 Effect of UV radiant intensity on the dynamic parameters of PAHs photocatalytic degradation in soil using Fe₂O₃ as catalyst

PAHs	辐射强度/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	动力模型	光解速率常数/ h^{-1}	半衰期/h	相关系数/ r^2
BaP	1 071	$C_t=91.15e^{-0.006\ 9\ t}$	0.006 9	100.45	0.963 0
	856	$C_t=101.39e^{-0.005\ 6\ t}$	0.005 6	123.77	0.986 9
	527	$C_t=100.15e^{-0.004\ 9\ t}$	0.004 9	141.45	0.987 6
Pyr	1 071	$C_t=97.16e^{-0.003\ 6\ t}$	0.003 6	192.53	0.973 2
	856	$C_t=98.23e^{-0.002\ 1\ t}$	0.002 1	330.05	0.980 8
	527	$C_t=97.93e^{-0.001\ 6\ t}$	0.001 6	433.19	0.962 3
Phe	1 071	$C_t=103.48e^{-0.005\ 3\ t}$	0.005 3	130.77	0.972 8
	856	$C_t=102.14e^{-0.004\ 7\ t}$	0.004 7	147.47	0.981 4
	527	$C_t=103.18e^{-0.003\ 8\ t}$	0.003 8	182.39	0.966 6

- polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24: 1581–1585.
- [3] Sims R C, Overcast M R. Fate of polynuclear aromatic compounds in soil–plant system [J]. *Residue Rev*, 1983, 88:1–68.
- [4] Wilson S C, Jones K C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review [J]. *Environ Poll*, 1993, 1:229–249.
- [5] Han W Y, Zhu W P, Zhang P Y, et al. Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light [J]. *Catal Today*, 2004, 90:319–324.
- [6] Wu C H, Chang–Chien G P, Lee W S. Photodegradation of polychlorinated dibenzo–p–dioxins: comparison of photocatalysts [J]. *J Hazard Mater B*, 2004, 114:191–197.
- [7] Lackhoff M, Niessner R. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36:5342–5347.
- [8] Yu J C, Yu J G, Zhao J C. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, 36:31–43.
- [9] 牛军峰, 全 燮, 陈景文, 等. 低有机碳含量表层土中 Fe₂O₃ 对 γ -666 光解的催化作用[J]. 环境科学, 2002, 23(2):92–95.
- NIU Jun–feng, QUAN Xie, CHEN Jin–wen, et al. Effect of Fe₂O₃ on photodegradation of γ -666 in surface soils with low amount of organic substance[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(2):92–95.
- [10] 赵志强, 全 燮, 陈景文, 等. 土壤有机质和活性铁组分对 γ -666 光解动力学的影响研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1):80–85.
- ZHAO Zhi–qiang, QUAN Xie, CHEN Jin–wen, et al. Photodegradation of γ -666 on soils: Kinetics and influence of soil organic matter and activated iron [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(1):80–85.
- [11] 潘相敏, 陈立民, 成 玉, 等. 气溶胶中多环芳烃光降解的初步研究[J]. 环境化学, 1999, 18(4):327–332.
- PAN Xiang–Min, CHEN Lin–min, CHENG Yu, et al. A preliminary research on photodegradation of PAHs in aerosols [J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(4):327–332.
- [12] 唐玉斌, 王 郁, 林逢凯, 等. 多环芳烃蒽、屈在水体中的光解动力学模拟研究[J]. 中国环境科学, 1999, 19(3):262–265.
- TANG Yu–bin, WANG Yu, LIN Feng–kai, et al. Study on modelling the photolysis kinetics of polynuclear aromatic hydrocarbons (anthracene and chrysene) [J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(3): 262–265.
- [13] 罗 晔, 郭 嘉, 陈延林, 等. 光化学降解汽车尾气中多环芳烃污染物的研究[J]. 应用化工, 2005, 34(12): 754–756, 758.
- LUO Ye, GUO Jia, CHEN Yan–lin, et al. Study on photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants from car exhaust [J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(12):754–756, 758.
- [14] Zhao X, Quan X, Zhao Y Z, et al. Photocatalytic remediation of γ -HCH contaminated soil induced by α -Fe₂O₃ and TiO₂ [J]. *J Environ Sci*, 2004, 16:938–941.
- [15] 郭 嘉, 罗 晔, 陈延林, 等. 燃煤烟气中多环芳烃(PAHs)光化学降解的研究[J]. 能源环境保护, 2006, 20(2): 25–28.
- GUO Jia, LUO Ye, CHEN Yan–lin, et al. Study on photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal–fired flue gas [J]. *Energy Environmental Protection*, 2006, 20(2): 25–28.

***** 中国科技核心期刊、全国优秀农业期刊 *****

《植物遗传资源学报》征订启事

《植物遗传资源学报》是中国农业科学院作物科学研究所和中国农学会主办的学术期刊, 为中国科技核心期刊、全国优秀农业期刊。该刊为中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库来源期刊(核心期刊)、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊, 又被《中国生物学文摘》和中国生物学文献数据库、中文科技期刊数据库收录。据中国期刊引证研究报告统计, 2007 年度《植物遗传资源学报》影响因子达 0.914。

报道内容为大田、园艺作物, 观赏、药用植物, 林用植物、草类植物及其一切经济植物的有关植物遗传资源基础研究、应用研究方面的研究成果、创新性学术论文和高水平综述或评论。诸如, 种质资源的考察、收集、保存、评价、利用、创新, 信息学、管理学等; 起源、演化、分类等系统学; 基因发掘、鉴定、克隆、基因文库建立、遗传多样性研究。

季刊, 大 16 开本, 128 页。定价 20 元, 全年 80 元。各地邮局发行, 邮发代号: 82–643。国内刊号 CN11–4996/S, 国际统一刊号 ISSN1672–1810。

本刊编辑部常年办理订阅手续, 如需邮挂每期另加 3 元。

地 址: 北京市中关村南大街 12 号 中国农业科学院《植物遗传资源学报》编辑部

邮 编: 100081 电 话: 010–62180257 010–62180279(兼传真)

E–mail: zwyczyxb2003@163.com zwyczyxb2003@sina.com