

腐植酸对土壤持留多环芳烃的影响

陈 静, 王学军, 胡俊栋, 陶 澍

(北京大学环境学院,地表过程分析与模拟教育部重点实验室,北京 100871)

摘 要:用腐植酸(HA)提取 3 种土壤(污灌区土壤、经过氧化的清洁土壤和未经氧化的清洁土壤)中的多环芳烃(PAHs),对比其提取 PAHs 浓度的变化。结果表明,PAHs 的可提取率受其自身性质和 PAHs 在土壤中持留时间的影响,并随着 HA 浓度的增加而增加。与氧化土壤相比,未氧化土壤中 PAHs 的可提取量较小,表明天然 HA 增加了土壤中 PAHs 的持留。污灌区土壤中 PAHs 可提取率较低,其可提取程度远远小于人工污染土壤。

关键词:腐植酸; 土壤; 多环芳烃; 可提取率

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)05-0849-05

Effect of Humic Acid on the Extraction of PAHs from Soil

CHEN Jing, WANG Xue-jun, HU Jun-dong, TAO Shu

(College of Environmental sciences, MOE Laboratory of Earth Surface Processes, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from contaminated soil and the sanitary soil before and after oxidation with humic acid was studied. The sanitary soil was treated with increasing amount of an exogenous humic acid (HA) and subjected to different PAHs incubation periods. The extraction of PAHs from soil depended on the specific structure and properties of each PAH and the incubation time of PAHs. The extraction was enhanced with the additions of exogenous humic acid for both oxidized and non-oxidized soil. The extraction efficiency of PAHs in non-oxidized soil was lower than that in oxidized soil, revealing the importance of native organic matter in increasing PAH retention in soils. The extraction of PAHs in Tian-jin contaminated soil was much more difficult than in laboratory artificial aging soil.

Keywords: humic acid; soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); extraction

多环芳烃(PAHs)代表了一类非离子、水溶性很低的有毒有机物。多种因素影响着 PAHs 在环境中的行为,土壤有机质是影响 PAHs 在土壤中持留的重要因素。国内外有许多学者研究了土壤有机质对 PAHs 迁移性的影响。有研究报道土壤中有有机碳和不可溶性土壤有机物的含量是决定土壤中 PAHs 是否能稳定持留的重要因素,提出随着 PAHs 在土壤中持留时间的增加,以稳定吸附状态持留在土壤中的 PAHs 的量也逐渐增加^[1-3];研究发现腐植酸(HA)溶液(包括土壤溶液中提取的可溶性腐植酸和试剂公司直接购得的

腐植酸)显著提高了土壤中 PAHs 的迁移性^[4-6];另有学者研究了土壤中脂质部分对土壤有机质吸附 PAHs 的影响,发现脱脂土壤比未脱脂土壤对 PAHs 表现出更好的吸附能力^[7];还有学者进一步分馏腐植酸,研究了 PAHs 在腐植酸中的分配行为^[8,9]。

本文研究了天然 HA 和外加 HA 对经过氧化和未经氧化处理土壤持留 PAHs 能力的影响,从而对 HA在土壤吸附 PAHs 影响方面进行了评估。

1 材料与方法

1.1 土壤与试剂

污染土样取自天津表层农业耕作土壤(0~20 cm),有多年污灌历史,土壤中有有机碳 (TOC) 含量为 2.435%,粘粒含量为 0.61%。研磨后过 2 mm 筛,在 4℃下冷藏备用。

收稿日期:2004-12-06

基金项目:国家重点基础研究专项(2003CB415004);自然科学基金(40332015,40371105)

作者简介:陈 静(1975—),女,湖南人,清华大学环境系博士后,研究方向为水土环境研究。

联系人:王学军 E-mail:xjwang@urban.pku.edu.cn

清洁土样取自北大校园洁净地块次表层土壤(20~30 cm),粘粒含量为 0.5%。为了避免土样本身一些不确定的因素,土样经过了预处理。将室内风干的土样经研磨过 2 mm 筛,再分别用水、丙酮和二氯甲烷洗涤,并在室温下风干,最后用马弗炉 600 ℃灼烧 30 min,土壤的损失量为 1.49%。本文将此类土样视为氧化处理土样。经测试,处理过土样中的 PAHs 含量在检测限($50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)以下。处理前后土样 TOC 含量分别为 1.325%和 0.035%。

将 3 种不同含量 HA 溶解到 50 mL 去离子水中,搅拌使之充分溶解,过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜,滤液作为实验中的可溶性腐植酸。将所得的可溶性 HA 分别加入到 20 g 氧化处理土壤和未处理土壤中,充分混合,室温下风干 30d,使得土壤 TOC 含量分别提高 1.15%, 3.54%和 6.39%。

有机试剂和腐植酸购于北京试剂公司,为 AR 级,有机溶剂均经过蒸馏处理。16 种多环芳烃混合标样购于迪马试剂公司,为 GR 级。

1.2 试验方法

将 1 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAHs 混合标样溶于 10 mL 丙酮中,然后加入到 5 g 用 HA 处理的土壤中,充分搅拌混合,待溶剂完全挥发后,放入空气浴振荡器中,恒温 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$,于不同时间取土样测试。分别将不同浓度的腐植酸溶液 50 mL 加入到 10 g 污灌区土样中,放入空气浴振荡器中,恒温 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$,振荡 24 h。离心过滤,测试上清液中 PAHs 含量。所有实

验均做 2 个平行样。

1.3 土壤和上清液中 PAHs 的提取和分析

PAHs 的测定以加速溶剂提取法 (DIONEX ASE-300)进行提取。再用柱层析方法净化。层析分离样品经旋转蒸发后用正己烷定容到 1 mL,冷藏保存。方法参考崔艳红^[5]的相应方法,测试重复率为 50%。上清液用二氯甲烷($1 \times 20 \text{ mL} + 1 \times 10 \text{ mL}$)和正己烷($1 \times 10 \text{ mL}$)萃取,旋转蒸发至干,用正己烷洗涤至指管中,氮吹,用正己烷定容至 1 mL 至 KD 瓶中,用 GC-MS 测定 PAHs 含量。

本研究主要检测了美国环保局和欧洲环保组织优先考虑的 16 种多环芳烃的含量^[6]。PAHs 的测试采用 GC-MS(安捷伦 6890GC/5973 MSD),检测限(MDL)为 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 在腐植酸处理土壤中的持留

图 1 显示了外加 HA 对氧化土壤和未氧化土壤中 PAHs 可提取率的影响。可提取率为加速溶剂可提取的 PAHs 量与试验中加入的 PAHs 量之比。从图 1 中可以看出,HA 显著影响 PAHs 在土壤中的滞留。随着土壤中外加 HA 量的增加,土壤中 PAHs 的可提取率逐渐降低。与氧化土壤相比,未氧化土壤中 PAHs 可提取率较低,例如外加 2.11g HA,氧化土壤中 Σ PAHs 的可提取率为 80.90%,而未氧化土壤中 Σ PAHs 的可提取率仅为 55.54%。这是由于未脱碳土壤

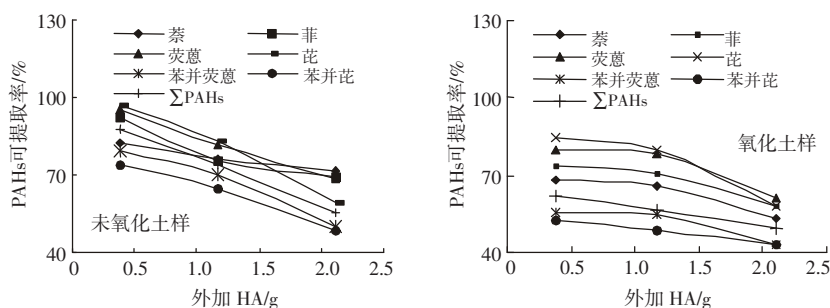


图 1 外加腐植酸对土壤中 PAHs 可提取率的影响

Figure 1 Effect of exogenous HA supplementation on PAHs extraction in soil

中较高含量的有机质对 PAHs 的吸附所致。

土壤和 PAHs 之间的相互作用是疏水的,土壤有有机物对 PAHs 的吸附有显著影响^[9]。土壤中天然有机物与土壤无机颗粒的紧密接触增大了土壤表面积,从而加强了这种疏水作用 (PAHs 与 HA 之间的相互作用)。腐植酸与 PAHs 的作用方式影响着 PAHs 在土壤中的吸附行为^[3,5,7]。与氧化土壤相比,未氧化土壤中的

天然有机物可提供更多的疏水点位。从而使未氧化土壤能够吸附更多的 PAHs,而氧化土壤由于天然有机物的减少,其疏水点位减少,从而降低了土壤对 PAHs 的吸附能力。土壤中外加有机物增加了土壤表面积,当加入 0.38 g HA 后,2 种土壤中的有机碳(OC)含量均增加了 0.15%,外加的 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ PAHs 会迅速耗尽氧化土壤的吸附点位,而未氧化土壤中仍然有可供

进入的疏水点位。因此在加入相同量的 HA 后,未氧化土壤对 PAHs 表现出更大的吸附容量。

试验结果表明,土壤中 HA 的加入提高了土壤对 PAHs 的吸附容量。这与早期的研究结果是一致的。对非水饱和的矿质土壤中 PAHs 迁移性的研究表明,可溶性有机物(DOM)的存在可以增强 PAHs 在土壤中的滞留^[4,16]。关于土壤有机物对 PAHs 的截留,目前有 2 种解释:共吸附和累积吸附^[16]。所谓共吸附即指 PAHs 优先吸附到土壤 DOM 中的一个或多个组分之上,形成的络合物和 DOM 同时被吸附到土壤颗粒上。累积吸附是指 DOM 的一个或多个组分优先吸附到土壤颗粒之上,土壤对 DOM 吸附量的增加增强了土壤颗粒对 PAHs 的吸附能力。

研究表明^[4,16],在 DOM 存在的条件下,PAHs 迁移性的降低可能是由于与 DOM 疏水组分络合的 PAHs 被吸附到土壤基质上,也可能是因为土壤颗粒对 DOM 的连续吸附,增强了对游离 PAHs 的吸附能力。

图 2 显示了外加 2.11gHA 的土壤中 PAHs 的可提取率与其辛醇水分配系数 $\log(K_{ow})$ 之间的关系。从图中可以看出,随着 PAHs 疏水性的增大,PAHs 的提取率总体趋势是逐渐降低。高环 PAHs 的可提取率相对较低。说明土壤中 PAHs 的可提取率不仅与土壤中有机碳含量有关,而且受 PAHs 自身性质的影响。

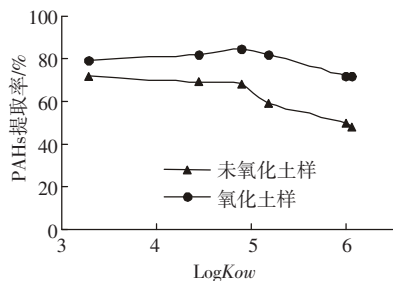


图 2 PAHs 的提取率与 $\log K_{ow}$ 之间的关系 (HA=2.11 g)

Figure 2 Relation between $\log K_{ow}$ and extraction of PAHs in soil added with 2.11 g of HA

2.2 腐植酸对污灌区土壤中 PAHs 可提取率的影响

图 3 显示了污染土壤中 PAHs 可提取率与 HA 的加入量之间的关系。从图 3 中可以看出,随着外加腐植酸溶液浓度的增加,污灌区土壤 PAHs 的可提取量逐渐增加。研究表明,在地表水环境、沉积物、地下水或土壤蓄水层等水饱和的区域中,可溶性有机物 DOM 可以减小有机污染物(如 PAHs、PCBs 等)在固相表面的吸附,增强有机污染物的迁移性,降低其吸附系数^[4,5,7]。因此,加入腐植酸溶液增加了土水系统的土

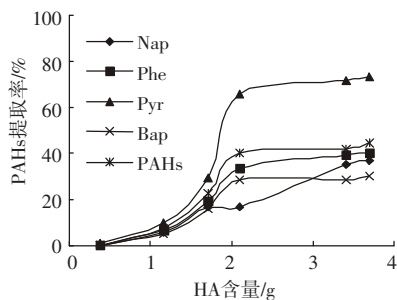


图 3 HA 对污灌区土壤中 PAHs 可提取率的影响

Figure 3 Effect of exogenous HA supplementation on PAHs extraction from a contaminated soil

壤中 PAHs 的可提取率。

与人工污染的土壤相比,污灌区土壤中 PAHs 可提取率较低,外加 0.38 g HA 时,PAHs 可提取率仅为 0.37%,外加 3.71 g HA 时,PAHs 可提取率为 44.32%,而人工污染的土壤中加入的 HA 为 0.38 g,可提取率达到了 55.54%。

有学者认为^[1,11]污染土壤是长年老化的土壤,经过多年的地球化学作用,PAHs 与土壤颗粒内部固体物质(如有机质)存在着非可逆性的结合,这种作用的结果是使 PAHs 固定于土壤的固定相而很难重返流动相中,失去原有的化学和生物特性,活动性和渗透性大为降低。试验结果表明,与人工污染 PAHs 土壤相比,污染土壤中 PAHs 不易从土壤中提取出来。另外一个原因是可能与污染土壤自身性质有关,污灌区土壤 TOC 含量为 2.435%,而清洁土壤中 TOC 为 1.325%。土壤中 TOC 对土壤中 PAHs 起着束缚作用,使其不易从土壤中提取出来。

2.3 人工污染土壤老化时间的影响

图 4 显示了老化时间对人工污染土壤中 PAHs 提取率的影响。从图 4 可以看出,氧化土壤中,当只有少量 HA 加入时,老化时间对土壤中 PAHs 的可提取率的影响不明显;当大量 HA 加入后,老化时间对可提取率影响较大。而对未氧化土壤而言,只加入少量 HA,就可观察到 PAHs 可提取率受到了老化时间较大的影响;但大量 HA 加入土壤时,老化时间对其的影响却较小。从图中还可看出,随着老化时间的延长,PAHs 的可提取率降低。

有学者提出了 PAHs 和土壤之间相互作用的疏水吸附机制^[12,13],这一机制将吸附过程分为 2 个阶段:第 1 阶段是 PAHs 借助疏水性相互作用迅速吸附到土壤的疏水性表面,严格说这个过程是 PAHs 分配到亲合力较大的土壤有机质表面的过程。当这些低能位

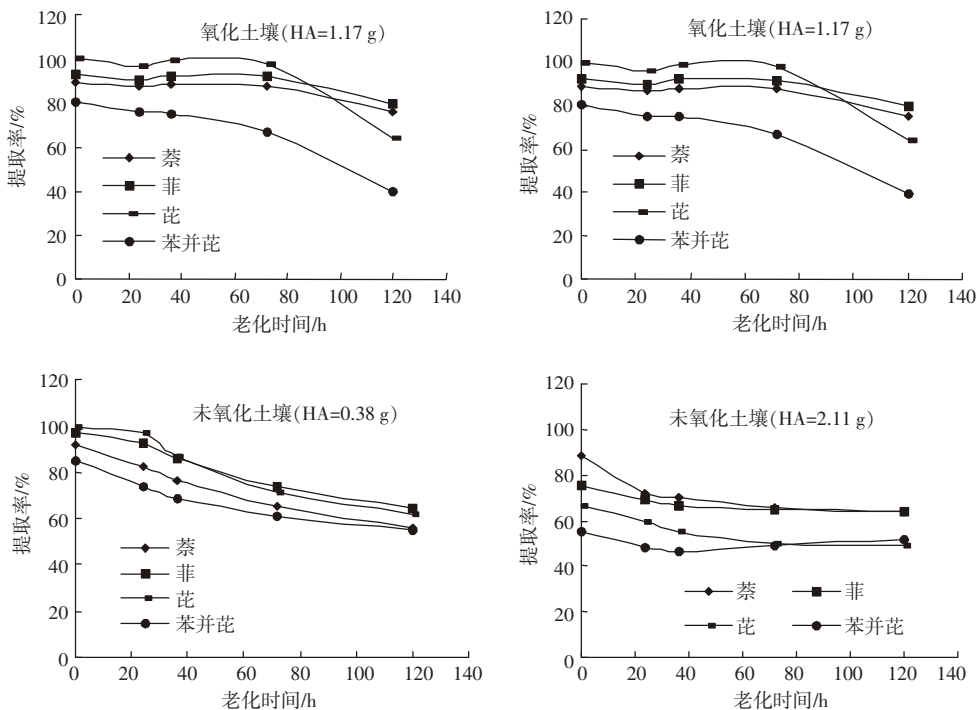


图 4 老化时间对人工污染土壤中 PAHs 提取率的影响

Figure 4 Effect of aged time on PAHs extraction in man-made contaminated soils

点位逐渐被占据,吸附进入第 2 阶段,此时 PAHs 缓慢进入土壤中不易进入的较高能位点,即土壤有机质内部的专性吸附点位,吸附速率减缓。当土壤中吸附点位全部被占满、吸附达到平衡时,第二步反应结束^[14,15]。在这个吸附机制的基础上,可以得出这样的结论:PAHs 与土壤接触的时间越长,时间对 PAHs 在土壤滞留的影响越大。也就是说,PAHs 与土壤接触的时间越长,时间对疏水有机物(PAHs)在土壤中迁移的影响越大。

这一结论与本研究中氧化土壤中加入 2.11 g HA 和未氧化土壤中加入 0.38 g HA 得到的实验结果一致。而氧化土壤中加入 0.38 g HA 和未氧化土壤中加入 2.11 g HA 得到的试验结果则显示 PAHs 的可提取率受老化时间的影响较小,这种偏离仍然能够用疏水吸附机制解释。当只有 0.38 g HA 加入到氧化土壤中时,土壤有机碳(SOC)含量较低,提供的疏水点位较少,这些吸附点位会迅速被 PAHs 占据。由于缺少其他可进入的疏水点位,吸附机制的第二步中缓慢吸附对 PAHs 的可提取率几乎没有影响,因此表现为 PAHs 的可提取率受老化时间的影响较小。而氧化土壤加入 2.11 g HA 后,大大增加了土壤中的疏水点位,这样在第一步快速吸附占据低能位吸附点位后,就允许 PAHs 缓慢进入那些不易进入的疏水点位,从而使

第二步反应得以进行。这一过程受时间影响较大,因此,PAHs 可提取率受到了 PAHs 与土壤接触时间的影响。

未氧化土壤中天然的腐殖质(TOC=1.325%)本身提供了一定数量的疏水点位,当加入 0.38g HA 时,增加了土壤中疏水点位。当 PAHs 进入土壤后,与氧化土壤迅速被占满疏水点位不同,未氧化土壤仍然能够提供一定数量的剩余疏水点位供 PAHs 进入,而 PAHs 进入剩余点位是一个缓慢的过程,这一过程受时间的影响较大,试验结果表现为 PAHs 的可提取效果随着老化时间的延长明显减弱。当未氧化土壤中加入 2.11 g HA 后,与仅加入 0.38 g HA 相比,土壤提供了更多的疏水吸附点位。因此,加入高浓度的 HA 后,土壤中 PAHs 的可提取率似乎应该更加受时间的影响。但试验结果却表现出 PAHs 的可提取率与时间的关系不大。Conte 认为大量腐殖质的加入后,腐植酸优先吸附到土壤中天然有机物提供的疏水点位上,占据了部分疏水点位,降低了 SOC 点位的疏水性和可进入性,从而导致接触时间对 PAHs 可提取率的影响减弱^[3]。

3 结论

本研究表明影响土壤吸附 PAHs 的因素主要有

土壤中天然有机物的含量和接触时间等。外加 HA 可以改变氧化土壤和未氧化土壤(包括清洁土壤和污染土壤)对 PAHs 的吸附能力。SOC 提高了土壤对 PAHs 的吸附。未氧化土壤中加入 HA,提供了更多的疏水点位,从而改变 PAHs 的吸附动力学。污染土壤中的 PAHs 经过了多年的地球化学作用,不易被提取出来,其可提取率远远低于人工污染的土壤。

参考文献:

[1] Weigand H, Totsche K U, Knabner I K. Effect of fluctuating input of dissolved organic matter on long-term mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils [J]. *Phys Chem Earth*, 1998, 23(2):211–214.

[2] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds [J]. *Environmental Sci Technol*, 1990, 24:1507–1516.

[3] Conte P, Zena A, Pilidis G, et al. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112:27–31.

[4] Yang Y, Ratte D, Smets B F, et al. Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon extraction [J]. *Chemosphere*, 2001, 43: 1013–1021.

[5] Kim Y J, Osako M. Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from spiked sandy soil [J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 387–395.

[6] Lassen P, Poulsen M E, Lauridsen F S, et al. Leaching of selected PAH's and hetero-analogues from an organic matrix into synthetic ground water. Influence of dissolved humic material [J]. *Chemosphere*, 1997, 34 (2):335–344.

[7] Khol S D, Rice J A. Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter [J]. *Organic geochemistry*, 1996, 30:929–936.

[8] Khol S D, Rice J A. The banding of contaminants to humic: a mass balance [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 251–261.

[9] Raber B, Knabner I K, Stein C. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(1): 79–97.

[10] 崔艳红,朱雪梅,郭丽青.天津污灌区土壤中 PAHs 的提取、净化和测定[J]. *环境化学*, 2002, 21(4):392–396.

[11] 刘 凌,崔广柏.土地生物处理过程中多环芳烃降解模型及应用[J]. *土壤学报*, 2001, 38(4): 558–568.

[12] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31:792–799.

[13] Robinson K G, Farmer W S, Novak J T. Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by acclimated bacteria [J]. *Water Res*, 1990, 24:345–350.

[14] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30:1–11.

[15] Kim Y J, Osako M. Error causing factors in leaching tests of hydrophobic organic pollutants (1)[A]. In: Proceedings of 12th Annual Conference of Japan Society of Waste Management Experts [C]. 2001. 1124–1126.

[16] Totsche K U, Danzer J, Kogel K I. Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil miscible displacement experiments[J]. *J Environment Qual*, 1997, 26: 1090–1100.

更 正

本刊 2005 年第 4 期第 812 页的关键词、基金项目及作者简介应为:

关键词:含油污泥;生物修复;影响因素。

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(973)(2004CB418500);中国科学院沈阳应用研究所知识创新项目(SLYQY0401);国家高技术研究发展计划(863)前沿探索课题(2004AA649060)。

作者简介:郭书海(1964—),男,辽宁沈阳人,研究员,主要从事污染治理研究。

谨向作者致以诚挚的歉意!