

黄河水体颗粒物对3种多环芳烃光化学降解的影响

夏星辉, 张曦, 杨志峰, 张平

(北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

摘要: 研究了䓛、苯并(a)芘、苯并(ghi)芘3种多环芳烃在黄河水体中的光化学降解规律, 探讨了黄河泥沙和黄土2种颗粒物对多环芳烃光化学降解的影响。结果表明: ①当水体不含任何颗粒物时, 多环芳烃的光降解符合一级反应动力学规律, 且反应动力学常数随污染物初始浓度的降低而增加; 3种多环芳烃的光降解速率与分子的吸收光谱相关。②黄土通过对光强的阻碍作用和其中所含腐殖质的光敏化作用影响多环芳烃的光化学降解, 这2方面的共同作用导致不同浓度黄土所产生的影响不同。黄土浓度为0.1g/L或5g/L时促进了䓛和苯并(a)芘的光降解; 黄土浓度为5g/L时促进了苯并(ghi)芘的降解。当水体含有黄土时, 多环芳烃的光降解符合二级动力学规律。③对多环芳烃光化学降解起主要作用的是黄土中存在的溶解性腐殖质, 非溶解性腐殖质的作用不大。④由于黄河泥沙在河水中长期存在, 泥沙中的溶解性腐殖质都已溶于水中, 泥沙主要通过对光强的阻碍作用影响水体中多环芳烃的光降解, 使光降解速率随泥沙浓度的增加呈幂指数降低。

关键词: 多环芳烃; 光降解; 腐殖质; 水体颗粒物; 黄河

中图分类号:X522 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2006)01-0115-06

Effect of Particles on the Photodegradation of PAHs in Natural Waters of the Yellow River

XIA Xing-hui, ZHANG Xi, YANG Zhi-feng, ZHANG Ping

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Photodegradation of chrysene, benzo(a)pyrene and benzo(ghi)perylene in natural water of the Yellow River was studied using simulation sunlight. The effects of particulates on the photodegradation were explored. Several results arose from this study: ① The photodegradation of PAHs can be fitted with first-order kinetics when no particulates exist in water system, and the first-order constant increase with the decrease of initial concentration of PAHs. The photodegradation rates of the three PAHs are related to their molecule absorption spectrum. ② The presence of loess exerts two kinds of effects on the photodegradation of PAHs, which include the inner filter effects and the photosensitizing effects of humic substance in Loess. These two opposite effects lead to the difference of net effects among different contents of loess. When the loess contents are 0.1g/L and 5.0g/L, the presence of loess stimulates the photodegradation of chrysene, benzo(a)pyrene. When the loess content is 5.0g/L, the presence of loess stimulates the photodegradation of benzo(ghi)perylene. In addition, the photodegradation of PAHs can be fitted with the second-order kinetics when there is loess in the water system. ③ The dissolvable humic substances in loess can accelerate the photodegradation of PAHs while the indissoluble part cannot. ④ Since the dissolvable humic substances in the suspended solids of the river have been dissolved in water, the addition of suspended solids to the water system can only cause the decrease of photodegradation rate of PAHs due to its inner filter effects, and the photodegradation rate decreases with the suspended solid content as a power exponent function.

Key words: PAHs; photodegradation; humic substances; particles; Yellow River

多环芳烃是一类具有“三致性”的有毒有机污染物, 其在水体中的迁移转化、归趋过程一直是环境研究的热点。其中, 光化学降解过程是多环芳烃从水环境中消失的重要途径之一。一些学者已探讨了自然条件下多环芳烃的光化学降解^[1], 考察了污染物的初始浓度和pH值、溶解氧等水环境因素对多环芳烃光化学降解速率的影响^[2~5]。如Matthew等以氘灯模拟日光光源, 研究了O₂浓度对䓛、蒽、苯并(a)蒽、苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽、䓛、9-甲基蒽、芘和芘光化学降解的影响, 发现各种PAHs的量子产率均随O₂浓度的升高而增加, 表明O₂浓度对PAHs

的光降解具有促进作用^[6,7]。一些研究表明, 水体中的溶解性有机物(DOM)吸收太阳辐射以后, 可以产生HO·、RO₂·和¹O₂等活性物质, 它们能使某些有机污染物质发生氧化反应^[8,9]。

但目前有关这方面的研究主要是针对单一的水相, 很少考虑水体颗粒物对多环芳烃光化学降解的

收稿日期:2005-02-22; 修訂日期:2005-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(40201046); 国家自然科学基金委员会、水利部黄河水利委员会黄河联合研究基金项目(50239010)

作者简介: 夏星辉(1971~), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境化学。

影响。而实际的自然水体具有多介质性,尤其对于某些多泥沙河流,如我国的黄河,近年来其泥沙平均含量约为4g/L。因此,研究水体颗粒物对多环芳烃光化学降解的影响作用具有重要的意义。本研究以模拟太阳光的金属卤素灯为光源,拟研究䓛、苯并(a)芘、苯并(ghi)芘3种具代表性的多环芳烃在黄河水体中的光化学降解规律,重点考察水体颗粒物对这几种多环芳烃光化学降解速率的影响及影响机制,探讨颗粒物中溶解性和非溶解性腐殖质对多环芳烃光化学降解速率的影响,进一步揭示多环芳烃在水体中的迁移转化机制,为其污染治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

(1) 样品及试剂 本模拟实验所用的颗粒物样品包括黄河泥沙及泥沙的来源黄土。水样及泥沙样品均采自黄河花园口河段中央,采样时间为2003-07-24。其中,水样采回后过0.45μm滤膜,去除微生物。泥沙样品是黄河水体中的悬浮泥沙经静置沉降,自然风干后所得。黄土样品采自黄土高原的第四纪沉积物,采样地点为陕西绥德,采样时间为2002-08-10,采样深度为0~20cm的表层土。样品采回后,风干、磨碎过0.154mm孔筛。所有样品于4℃冰箱中保存,尽快进行光化学降解模拟实验。

所用多环芳烃均为标准试剂,其中液体标样均购于国家标准物质中心,固体标样䓛购自Fluka公司;苯并(a)芘和苯并(ghi)芘购自Accu Standard公司。色谱纯甲醇购自天津市康科德科技有限公司;分析纯环己烷和无水硫酸钠等其他试剂均购自北京益利精细化学品有限公司。

(2) 主要仪器 Waters-1525液相色谱仪(检测器为Waters2487双波长紫外检测器和Waters474荧光检测器);RE-52型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);高速离心机(北京医用离心机厂);模拟太阳光源的金属卤素灯(日本日立株式会社),光强测定仪(北京师范大学光学仪器厂),磁力搅拌器;石英玻璃片;具有双层玻璃冷却水套的烧杯。

1.2 实验方法

(1) 模拟试验装置的设计 反应容器为具有双层玻璃冷却水套的烧杯,金属卤素灯置于容器上方。在实验时,使冷却水持续通过夹套,以保证反应过程中的温度恒定。反应容器外径为10.8cm,内径为8.4cm,受光面积为55.4cm²。容器口为磨口,上加石英片,取样时揭开石英片使试验体系自然充氧。容器

下放置磁力搅拌器,保证体系通过搅拌处于均匀状态。调节光源与反应器间的距离,使容器液面处紫外光强为57μW/cm²,可见光强为1.7×10⁵μW/cm²,从而接近花园口7月实地测量光强值。

(2) 多环芳烃光降解模拟试验 称取一定质量固体多环芳烃,溶于甲醇中配成适当浓度的PAHs溶液。移取一定体积的PAHs溶液至双层套杯中,待甲醇挥干后加入100mL河水和不同质量的黄河泥沙、黄土、腐殖酸、一级土样或二级土样,以模拟光源照射,定时取样测量整个水体中的PAH(包括水相、泥沙相和杯壁)。为降低杯壁对多环芳烃的吸附,每次试验前用洗液清洗套杯后,用王水清洗,再用稀氨水及蒸馏水清洗干净。为防止光照过程中多环芳烃发生生物降解,双层套杯在实验前进行高压灭菌,所有模拟水样在实验前均过0.45μm滤膜以去除微生物,所用颗粒物样品均自然风干后在冰箱中冷冻保存,基本去除了微生物,同时采用对照实验来反映光照过程中可能出现的生化降解。对照实验条件为:将反应容器用铝膜完全包住,使反应溶液处于黑暗条件,并保持温度等其他环境因素与光照反应一致,定时取样分析体系中的PAHs。

(3) 多环芳烃含量的测定 用环己烷分别萃取水相和颗粒相中的多环芳烃,在旋转蒸发器上将环己烷蒸至2~3mL,用氮气吹干,并用甲醇定容至1或2mL,采用高效液相色谱法对各种多环芳烃进行测定,所用检测器为Waters474荧光检测器及2487紫外检测器。其中色谱柱为C18烷基反相色谱柱;流动相的选择为:甲醇:水=95:5;流速1mL/min;䓛的激发波长为292nm,发射波长为366nm;䓛的激发波长为268nm,发射波长为383nm;苯并(a)芘的激发波长为296nm,发射波长为408nm;苯并(ghi)芘的激发波长为300nm,发射波长为410nm。其中,多环芳烃标准曲线的相关系数均在0.999以上;水相多环烃的回收率在85%~100%之间,颗粒相多环芳烃的回收率在87%~100%之间。

(4) 腐殖酸、一级土样和二级土样的制备 采用焦磷酸钠法提取黄土样品中的腐殖酸,其分离纯化参考文献[10,11]进行。一级土样为去除溶解性腐殖质的黄土样品。其具体步骤为:将5g黄土置于锥形瓶中,倒入200mL蒸馏水,恒温振荡24h(25℃)后,将水土混合物离心分离,再往分离后得到的黄土中加200mL蒸馏水恒温振荡24h,如此反复3次。最后将得到的黄土置于45℃烘箱中烘干,所得土样为一级土样。

二级土样为去除溶解性和非溶解性腐殖质的黄土样品,所用方法为 H_2O_2 氧化法^[12,13]。

2 结果与讨论

2.1 无颗粒物水体 PAHs 的光化学降解特征

如图 1 所示,在水体不含任何颗粒物时,体系初始含量约为 $85\mu g/L$ 的各多环芳烃的光化学降解符合一级反应动力学规律。其中,蒽、苯并(a)芘和苯并(ghi)芘的一级反应动力学常数分别为 $0.0028 h^{-1}$ 、 $0.0077 h^{-1}$ 和 $0.0025 h^{-1}$ 。在暗对照实验中,体系多环芳烃的含量变化很小,这是由蒽、苯并(a)芘和苯并(ghi)芘 3 种多环芳烃的亨利常数较低,且其化学

降解速率很慢所导致。如图 2 所示,在水体不含任何颗粒物时,体系初始含量约为 $1.2\mu g/L$ 的各多环芳烃的光化学降解亦符合一级动力学规律。其中,蒽、苯并(a)芘和苯并(ghi)芘的一级反应动力学常数分别为 $0.0088 h^{-1}$ 、 $0.0151 h^{-1}$ 和 $0.0061 h^{-1}$ 。由此说明,①当体系多环芳烃初始含量较低时,其光化学降解速率常数比高含量体系的要大,这是由于当光强一定时,低浓度体系中的单个多环芳烃得到的光量子数比高浓度体系的要多。②不管体系多环芳烃的浓度是 $85\mu g/L$ 还是 $1.2\mu g/L$,3 种多环芳烃的光化学降解速率顺序均为:苯并(a)芘 > 蒽 > 苯并(ghi)芘。

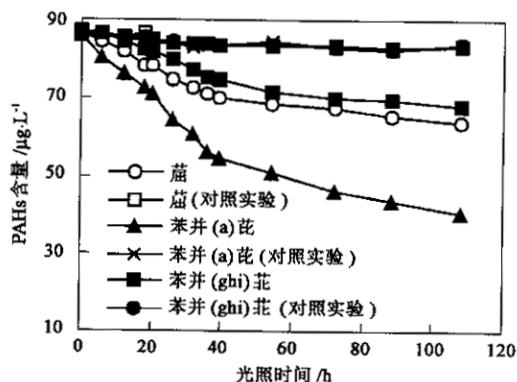
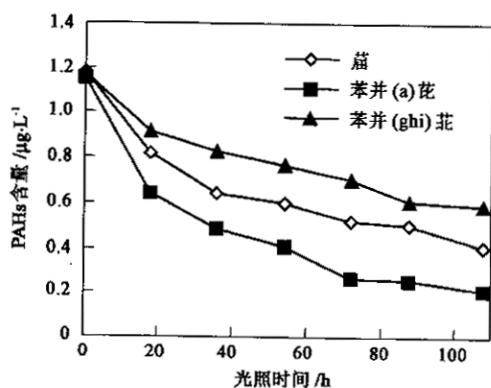


图 1 不同初始浓度多环芳烃的光化学降解动力学曲线(体系泥沙含量为 0)

Fig. 1 Photodegradation curves of PAHs with various initial concentrations in water system without suspended solids

本试验结果表明这 3 种物质的降解速度并不完全与分子结构有关,呈现出 5 个苯环的苯并(a)芘的降解速度 $>$ 4 个苯环的蒽 $>$ 6 个苯环的苯并(ghi)芘。这种变化趋势可以用分子的吸收光谱来解释。从图 2 的 3 种物质的吸收光谱图来看,苯并(a)芘的吸收光谱很复杂,包括很多不同强度的波段;蒽只在 $230\sim275 nm$ 之间有一个明显的吸收峰;苯并(ghi)芘在 $250\sim300 nm$ 之间有一个明显的吸收峰,在 $350\sim400 nm$ 之间有一个次吸收峰。在模拟太阳光源的照射下,苯并(a)芘对光的吸收最大,所以降解呈现较快的趋势。对于苯并(ghi)芘和蒽 2 种物质来说,苯并(ghi)芘虽然有 2 段吸收峰,但峰值都相对较小,对光的吸收较弱,因此与蒽相比,竞争得到的光子较少,降解受到限制。且蒽的分子结构与芘相比更为简单,C—C 键的断裂需要能量较小,所以蒽的降解相对较快。

2.2 黄河泥沙对水体 PAHs 光化学降解速率的影响

图 3 所示为不同泥沙含量情况下,光照 4d 后 3

种多环芳烃的光化学降解效率。从图 3 中可看出,在不含任何泥沙时,水体多环芳烃光降解的速度最快;随着泥沙含量的升高,多环芳烃的光化学降解显著变慢,且降解效率与泥沙含量之间的关系可用下面的式子表述。

$$\text{蒽: } y = 0.217 \cdot e^{-0.149x} \quad R^2 = 0.9684$$

$$\text{苯并(a)芘: } y = 0.465 \cdot e^{-0.183x} \quad R^2 = 0.9505$$

$$\text{苯并(ghi)芘: } y = 0.198 \cdot e^{-0.203x} \quad R^2 = 0.9868$$

其中, y 为光降解率, x 为泥沙含量。

2.3 黄土对水体 PAHs 光化学降解速率的影响

实验结果表明,当体系 3 种多环芳烃的初始含量均约为 $85\mu g/L$ 时,黄土对其光化学降解的影响与黄河泥沙的影响不同(图 4)。当体系黄土的含量为 $0.1 g/L$ 和 $5 g/L$ 时,蒽和苯并(a)芘的光化学降解速率均大于不含黄土时的光化学降解速率;而当体系黄土含量为 $1 g/L$ 时,蒽和苯并(a)芘的光化学降解明显变慢。对于苯并(ghi)芘来说,只有当体系黄土含量为 $5 g/L$ 时,其光化学降解速率大于不含黄土的体系,对于黄土含量为 $0.1 g/L$ 和 $1 g/L$ 的体

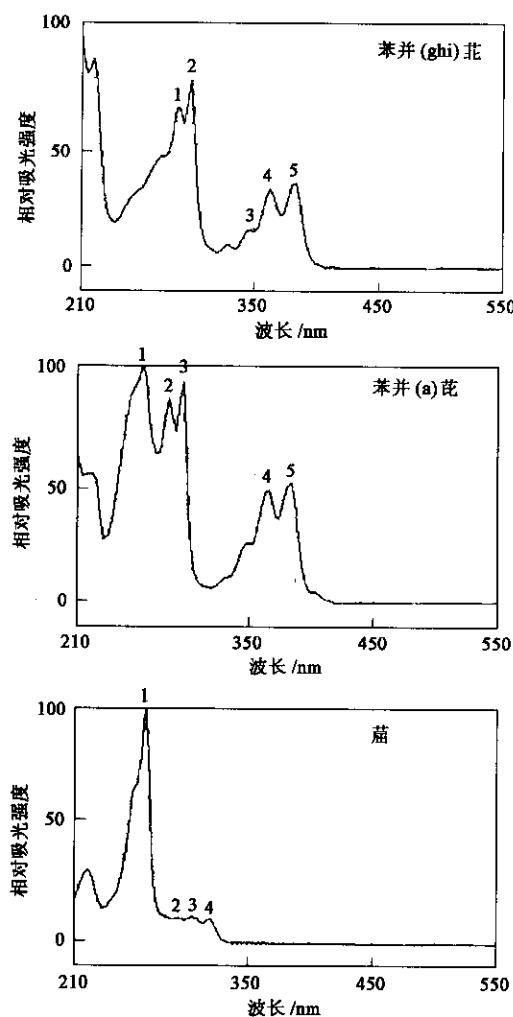


图 2 3 种多环芳烃的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of PAHs

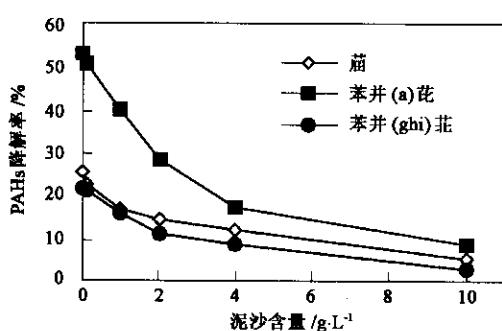


图 3 黄河泥沙含量对多环芳烃光化学降解效率的影响(光照 4d)

Fig. 3 Effect of content of suspended solids from the Yellow River on the photodegradation efficiency of PAHs irradiated for four days

系, 芬并(gi)芘的光化学降解速率均小于不含黄土的体系. 进一步分析黄土存在条件下多环芳烃光化

学降解的动力学曲线, 可发现其降解不能用一级反应动力学方程来拟合, 其降解更符合二级反应动力学规律.

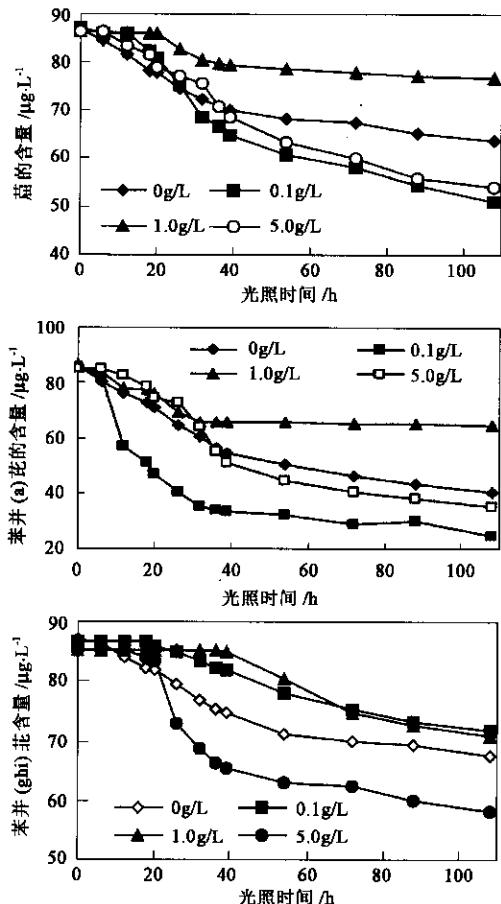


图 4 黄土含量对水体多环芳烃光化学降解速率的影响

Fig. 4 Effect of loess soil content on the photodegradation rate of PAHs

2.4 水体颗粒物对 PAHs 光化学降解速率的影响机制

2.4.1 黄河泥沙对 PAHs 光化学降解速率的影响机制

当水体颗粒物的种类和含量不同时, 其对多环芳烃光化学降解速率的影响也不相同. 从理论上分析, 光强透过率与水体中泥沙含量之间存在如下关系:

$$T = T_0 \cdot e^{-bx}$$

其中, x 为泥沙含量, T 为透过光强, T_0 为人射光强, b 为常数.

因此, 颗粒物一方面会阻碍光的入射, 降低多环芳烃的光化学降解速率, 另一方面, 颗粒物上存在的铁、锰氧化物和天然有机质将分别作为光催化剂和光敏化剂^[14, 15], 促进多环芳烃的光化学降解. 从前

面关于黄河泥沙对多环芳烃光化学降解速率的影响结果可知,光化学降解速率与泥沙含量之间的关系和光强透过率与泥沙含量之间的关系完全相同。由此说明,泥沙主要通过阻碍光的入射而影响多环芳烃的光化学降解,泥沙中其他组分对多环芳烃光化学降解速率的影响不显著。

2.4.2 黄土对PAHs光化学降解速率的影响机制

由于一定浓度黄土的存在能加速PAHs的光化学降解,推测是由于黄土中的腐殖质能作为光敏化剂,从而促进PAHs的光化学降解。为此,从黄土中提取了腐殖质,进一步考察腐殖质对PAHs光化学降解速率的影响。如图5所示,蒽和苯并[a]芘的光化学降解速率均随体系腐殖质含量的增加而增加。如当体系腐殖质含量分别为0、0.125和0.225g/L时,在光照108h的时间段内,初始含量为85μg/L的蒽的平均降解速率分别为0.213、0.455和0.538μg/(L·h)。但对于苯并[ghi]菲来说,降解速率顺序为:腐殖酸0.225 g/L>腐殖酸0 g/L>腐殖酸0.125 g/L。

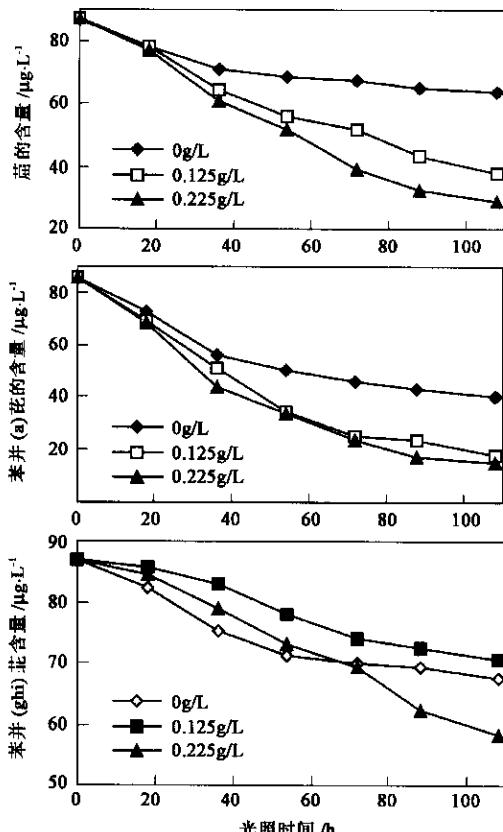


图5 黄土中提取的腐殖质对体系多环芳烃光化学降解速率的影响

Fig. 5 Effect of humic substances extracted from the loess soil content on the photodegradation rate of PAHs

进一步考察溶解性和非溶解性腐殖质对PAHs光化学降解的影响,结果如图6所示。当向水体中分别添加相同含量的去除溶解性腐殖质的黄土与去除溶解性和非溶解性腐殖质的黄土,PAHs的光化学降解速率基本相同。由此说明,黄土中非溶解性的腐殖质对PAHs的光降解不存在显著的影响。这也进一步说明了为什么黄土与黄河泥沙对PAHs光化学降解的影响不同。因为黄河泥沙主要来自于黄土高原,黄土与泥沙的关键区别在于,前者没有经过水体浸泡,而后者是经过了水体的长期浸泡,许多组分(包括溶解性腐殖质)已溶解于水体。

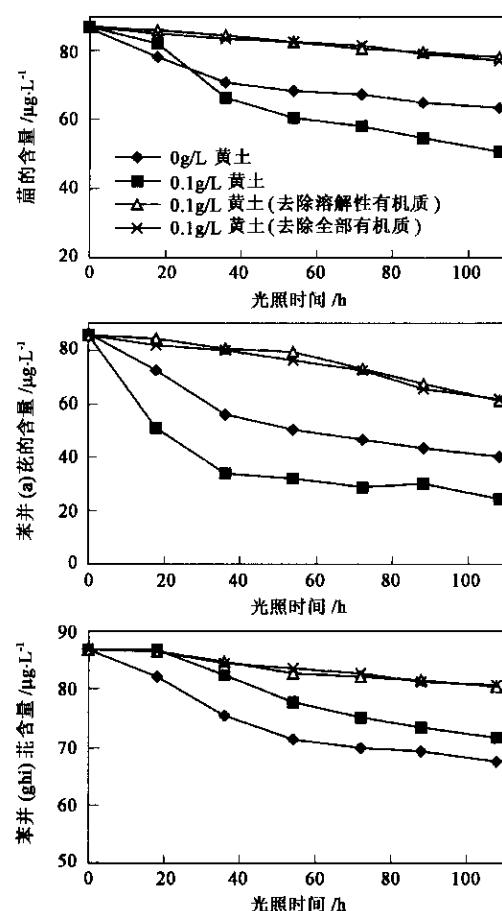


图6 不同类型黄土对多环芳烃光化学降解速率的影响

Fig. 6 Effect of loess soil under various pretreatment on the photodegradation rate of PAHs

除了黄土中的溶解性腐殖质通过光敏化作用生成自由基对PAHs的光化学降解产生促进作用外,黄土还会通过阻碍光强影响PAHs的光化学降解。任何情况下,黄土都会存在上述2方面的作用,且黄土浓度越大,产生的自由基、光氧化剂的浓度越高,对光强的阻碍作用也越明显,2种相反作用的加合

决定了对PAHs降解产生的净影响。对䓛和苯并(a)芘来说,当水体黄土含量为0.1g/L时,自由基对降解的作用非常明显,而颗粒物对光强的阻碍作用很弱,因此降解速率最快;当水体黄土含量为5g/L时,虽然产生的自由基含量较大,但由于黄土对光强有很高的阻碍作用,降解速率第二;当水体不含任何黄土时,降解速率第三;而当黄土浓度为1g/L时,黄土对光强的阻碍不弱,水溶液中存在的自由基也不多,2种作用的叠加使PAHs的降解最慢。黄土对苯并(ghi)芘的影响与对前2种多环芳烃的影响不同,当黄土浓度为5g/L时降解最快,0g/L次之,0.1g/L和1g/L时降解最慢。这是由于不同多环芳烃对光子和自由基的竞争作用所造成。从前面3种多环芳烃的吸收光谱可知,苯并(ghi)芘对光子吸收处于劣势,且由于其分子结构较复杂,较难降解。只有在较高自由基浓度下,苯并(ghi)芘才能获得一定自由基和光子,发生相对较快的降解。因此只有当黄土含量为5g/L,自由基较多的情况下,苯并(ghi)芘的降解最快;在低浓度黄土(0.1g/L、1g/L)的情况下,苯并(ghi)芘的降解比不含任何颗粒物时还慢。

3 结论

(1)当水体不含任何颗粒物时,䓛、苯并(a)芘和苯并(ghi)芘的光降解符合一级反应动力学规律,且反应动力学常数随污染物初始浓度的降低而增加;3种PAHs光降解速率顺序为:苯并(a)芘>䓛>苯并(ghi)芘,这种变化趋势与多环芳烃分子的吸收光谱相关。

(2)黄土对水体PAHs光化学降解的影响包括如下2个方面:对光的阻碍作用;黄土中含有的腐殖质等有机物能产生活性很强的自由基,并引起光敏化降解的发生。黄土这2方面的作用导致不同浓度黄土对PAHs光化学降解速率的影响不同,当水体黄土浓度为0.1g/L和5g/L时,黄土促进了䓛与苯并(a)芘的光降解;黄土浓度为5g/L时促进了苯并(ghi)芘的降解。且黄土存在条件下,PAHs光化学降解符合二级反应动力学规律。

(3)从黄土中提取的腐殖质对PAHs的光化学降解有明显的促进作用,使PAHs的光降解反应符合二级反应动力学规律。而且,对PAHs光化学降解起主要作用的是黄土中存在的溶解性腐殖质,非溶解性腐殖质对PAHs光降解的作用不大。

(4)由于黄河泥沙在河水中长期存在,泥沙上携带的溶解性腐殖质都已充分溶于水中,泥沙主要通过对光强的阻碍作用影响水体中PAHs的光降解,表现出光降解速率随泥沙浓度的增加呈幂指数降低。

参考文献:

- [1] Beltran F J, Ovejero G, Garcia-Araya J F, et al. Oxidation of poly-nuclear aromatic hydrocarbons in water [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34: 1607~1615.
- [2] Jacek S M, Dorota O. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. Wat. Res., 2003, 35(1): 233~243.
- [3] Wang Yu, Lin Fengkai, Lin Zhulu, et al. Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic systems [J]. Chemosphere, 1999, 38(6): 1237~1278.
- [4] 唐玉斌,王郁,林逢凯,等.多环芳烃蒽、䓛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.
- [5] Vialaton D, Richard C. Phototransformation of aromatic pollutants in solar light: Photolysis versus photosensitized reactions under natural water conditions [J]. Aquatic Sciences, 2002, 64: 207~215..
- [6] Fasnacht M P, Blough N V. Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 4364~4369.
- [7] Fasnacht M P, Blough N V. Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 5767~5772.
- [8] Ioannis K K, Antonios K Z, Triantafyllos A A. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions [J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30: 121~130.
- [9] Nina S C, Peter H B, Maaret A M K. Photo of the resin acid dehydroabietic acid in water [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 2231~2236.
- [10] 文启孝,等.土壤有机质研究法[M],北京:农业出版社,1984.
- [11] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1978. 136~140.
- [12] 汤鸿霄,薛含斌,田宝珍,等.逐级化学分离法对沉积物各组分吸附作用模式的研究[J].环境科学学报,1982,2(4): 279~292.
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844~851.
- [14] 郑红,汤鸿霄.天然矿物锰矿砂对苯酚的界面吸附与降解研究[J].环境科学学报,1999, 19(6): 619~624.
- [15] Chin Yu-ping, Miller P L, Zeng, Lingke, et al. Photosensitized degradation of bisphenol A by dissolved organic matter[J], Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 5888~5894.