

# 氧化程度不同的土壤对芘的吸附作用

沈亚婷<sup>1,2</sup>, 李爱民<sup>1</sup>, 胡俊栋<sup>1,2</sup>, 王学军<sup>1\*</sup>

(1. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 将北京东灵山和云南曲靖采集的山地土壤样品分别用芬顿试剂和次氯酸钠梯度氧化后, 进行芘的批量吸附实验. 用O/C极性指数和 TOC 覆盖指数并辅助电镜扫描图对吸附系数进行拟合和解释. 次氯酸钠氧化后云南土壤的 O/C 指数在高平衡浓度下 ( $c = 0.1c_s, c = 0.5c_s$ ) 与  $\lg K_{oc}$  显著相关,  $R^2$  达到 0.752 7 和 0.859 9. 次氯酸钠氧化的东灵山和云南土壤以及芬顿试剂氧化的云南土壤的 TOC 覆盖指数在高平衡浓度下对  $\lg K_{oc}$  也有很好的预测能力,  $R^2$  介于 0.221 5 ~ 0.887 8 之间. 芬顿试剂和次氯酸钠对土壤的氧化效果存在差异, 芬顿试剂趋于将土壤表面的疏松结构氧化消减, 使颗粒外表面更平滑, 次氯酸钠溶液趋于将土壤表面氧化成更疏松的表现形态, 增加表面积. 土壤母质、有机质含量、组成和分布以及土壤氧化导致的疏松有机质的裸露等原因都可能成为影响土壤吸附芘的原因.

**关键词:** 土壤; 化学氧化; 芬顿试剂; 次氯酸钠; 芘; 吸附

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1751-07

## Sorption of Pyrene on Soils with Different Chemical Oxidation Degree

SHEN Ya-ting<sup>1,2</sup>, LI Ai-min<sup>1</sup>, HU Jun-dong<sup>1,2</sup>, WANG Xue-jun<sup>1</sup>

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, Ministry of Education (MOE), College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Mountain soil samples collected from Beijing Dongling Mountain and Yunnan Qujing were oxidized by Fenton reagent and sodium hypochlorite into gradients, respectively. Batch adsorption experiments for pyrene were carried out. The O/C polarity index, TOC coverage index and secondary electron microscope scan were used to fit and interpret the adsorption coefficients. The O/C polarity index could predict the single-point absorption coefficient of Yunnan soil (oxidized by sodium hypochlorite) well under two equilibrium concentrations ( $c = 0.1c_s, c = 0.5c_s$ ), and the  $R^2$  were 0.752 7 and 0.859 9, respectively. The TOC coverage index predicted single-point absorption coefficient well of Yunnan soil (both oxidized by sodium hypochlorite and Fenton reagent) and Dongling soil (oxidized by sodium hypochlorite) for higher concentrations with  $R^2$  between 0.221 5 and 0.887 8, respectively. Fenton reagent and sodium hypochlorite presented different soil oxidation effects. Fenton reagent tended to decrease loose surface structure and smooth the outer surface of soil particles, while sodium hypochlorite solution tended to change soil surface into looser shape and increase surface area. Laboratory oxidation conditions control, soil type, content and distribution of soil organic matter, bareness of loose organic surface caused by the oxidation could affect the adsorption of pyrene on soil.

**Key words:** soil; chemical oxidation; Fenton reagent; NaClO reagent; pyrene; sorption

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是目前较受关注的一类致癌、致畸、具有内分泌干扰作用的疏水性有机污染物 (hydrophobic organic compounds, HOCs)<sup>[1,2]</sup>. 研究 PAHs 在土壤储库中的吸附行为对理解其在环境中的持留、分布、迁移、转化、归宿及生物降解、锁定等环境行为, 以及对土壤有机污染的修复和土壤、地下水的污染评估有重要意义.

土壤中的有机质 (soil organic matter, SOM) 对土壤吸附 PAHs 有直接贡献<sup>[3,4]</sup>. 由于 HOCs 的特殊性、土壤成土过程的差异以及 SOM 的非均质性, 人们对土壤中有机组分和无机组分在土壤吸附 HOCs 过程中对线性和非线性吸附的贡献的研究结论仍存在异议, 很多研究者采用分离天然 SOM 组分析法研究

PAHs 吸附<sup>[5-8]</sup>, 使用化学氧化法研究土壤吸附的研究并不多见. 本研究使用尚不多见的化学氧化法对土壤进行梯度氧化, 并从土壤极性和表面积等角度来研究 HOCs 吸附, 利用土壤本身组成和结构及氧化剂氧化效果的差异, 探究同源母质土壤对 HOCs 吸附的影响, 从实验室机制研究角度对影响土壤吸附 HOCs 的因素进行深入探索, 进一步验证和完善吸附机制.

收稿日期: 2010-06-13; 修订日期: 2010-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40525003)

作者简介: 沈亚婷 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: always1204@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

## 1 材料与方 法

从北京东灵山(DL)和云南曲靖市(YN)采集到山地土壤共2种,分别为棕壤土和沙壤土.土壤TOC含量分别为2.21%和0.46%,pH值分别为7.85和7.01,C元素含量为1.95%和0.52%,O元素含量分别为4.57%和6.43%.分别使用芬顿试剂(F)和次氯酸钠(Na)对土壤进行梯度氧化.氧化剂配比如下:芬顿试剂氧化法中用100 mL的10 mmol/L硫酸亚铁和200 mL的15%过氧化氢溶液与100 mL蒸馏水混合,用15%的硫酸调pH值为3,氧化200 g土壤.次氯酸钠氧化法中用300 mL次氯酸钠(分析纯,有效氯含量>10%),3% NaOH调节pH值到8.5~9,氧化200 g土壤.氧化时间分别为1、3、5、7和10 d,氧化中对氧化剂进行补加.每个梯度组中用如下代号标记:DL-Bulk和YN-Bulk分别表示北京东灵山和云南曲靖的原土,DL-F、DL-Na、YN-F和YN-Na分别表示芬顿试剂和次氯酸钠氧化的东灵山土壤、云南曲靖土壤的各个梯度组.氧化后土壤经过清洗和冷冻干燥,使用茈进行批量吸附实验,得到本研究的吸附数据.详细的样品采集、氧化和批量吸附实验见文献[9].实验测定了总有机碳(total organic carbon, TOC)(TOC-5000A, Shimadzu),pH值,离子强度,C、H、N元素含量(VARIO EL, CHN模式)以及土壤孔径和比表面积(ASAP2010型比表面-孔径分布测定仪),使用环境扫描电镜(Quanta 200FEG)观察土壤颗粒微观结构.

## 2 结果与分析

使用非线性吸附模型中的Freundlich模型计算不同平衡浓度下的单点吸附系数 $K_{oc}$ ,探讨其与土壤理化性质的关系,解释土壤氧化后的吸附特征和SOM在吸附中的角色.

### 2.1 O/C极性系数与 $K_{oc}$ 的关系

极性可以描述SOM的紧密程度<sup>[10,11]</sup>,一部分研究者认为极性才是反映有机质对HOCs吸附特征的本质构造<sup>[12]</sup>.O、C元素含量通常被视为SOM的极性指标,O/C元素含量比越高,则SOM中含氧功能团(如羟基、羧基等)越多.这些功能团与水分子强烈作用,在水饱和状态下使SOM结构疏松分散;O/C较低时,SOM中主要是憎水性组分,与HOCs间的作用比与水的作用强,所以SOM仍可维持其凹凸紧凑的结构,表现为对HOCs的强非线性吸附<sup>[13]</sup>.

O/C反映SOM的憎水性,而憎水作用是SOM对HOCs吸附的推动力.研究者在对有机质功能团的研究中,发现只有在渗透能力较强、能够破坏氢键的溶液中,芳香族碳才能被检测到,认为芳香族碳是被覆盖在土壤胶体内层的,HOCs在这些组分上的吸附首先需要穿透外层的有机质<sup>[14]</sup>.由于胡敏素(HM)紧凑不易变形的玻璃态组分往往分布于土壤内层,构成土壤颗粒的内表面,而胡敏酸(HA)和富里酸(FA)在土壤颗粒上的覆盖使其吸附位点被屏蔽<sup>[15]</sup>.Weber等<sup>[16]</sup>指出紧凑程度不同的有机质在土壤颗粒上的分层覆盖,导致不同吸附区域贡献率的差异.有研究发现极性指标与 $K_{oc}$ 有很好的相关关系<sup>[17]</sup>,SOM的吸附容量和非线性程度都可以用O/C表达<sup>[18]</sup>.将3个平衡浓度 $0.01c_s$ 、 $0.1c_s$ 和 $0.5c_s$ ( $c_s=0.135$  mg/L,茈在水中的溶解度)下的单点 $\lg K_{oc}$ 和O/C元素含量比进行线性回归,建立预测 $K_{oc}$ 的方程,如图1所示.

根据图1中极性指数预测 $K_{oc}$ 的准确性并结合前人的研究结论推测,DL-Bulk和YN-Bulk的OSOM(Out SOM Layer)和ISOM(Inner SOM Layer)存在厚度和致密度差异,氧化过程进一步使OSOM和ISOM的厚度和致密度产生梯度变化.ISOM层并非绝对致密不可氧化,氧化过程中其结构可能改变,转化为相对疏松的结构.本研究中YN土壤可能有较致密的ISOM,有限厚度的OSOM均匀覆盖于ISOM上,在极性改变强度较高的次氯酸钠氧化下,OSOM层厚度迅速变小,高浓度的茈在吸着于OSOM表面并且达到吸着饱和后,穿透OSOM吸附于ISOM上的阻碍减小,所以茈更容易达到SOM内表面,故此时的极性指数和 $K_{oc}$ 之间的关系更密切,这也解释了图1中高平衡浓度下的极性指数对 $K_{oc}$ 预测的高准确度.DL土壤较厚的OSOM层在氧化剂作用下减少有限,故对极性影响不大.相关关系显示了YN土壤被次氯酸钠氧化后在较高平衡浓度下 $\lg K_{oc}$ 和极性指数的正相关关系,即极性越大吸附能力越大,但也有文献报道,低极性的SOM对HOCs的吸附有很大的贡献<sup>[19]</sup>,所以对土壤吸附HOCs中SOM的角色仍需要进一步探究.对于2种氧化剂氧化后的DL土壤以及芬顿试剂氧化后的YN土壤,极性指数对 $\lg K_{oc}$ 的预测能力有限,说明土壤母质本身的差异以及氧化剂的选择都在本研究中影响着极性对 $\lg K_{oc}$ 的预测能力.

### 2.2 TOC覆盖指数与 $K_{oc}$ 的关系

在氧化过程中,2种土壤的TOC均随氧化梯度

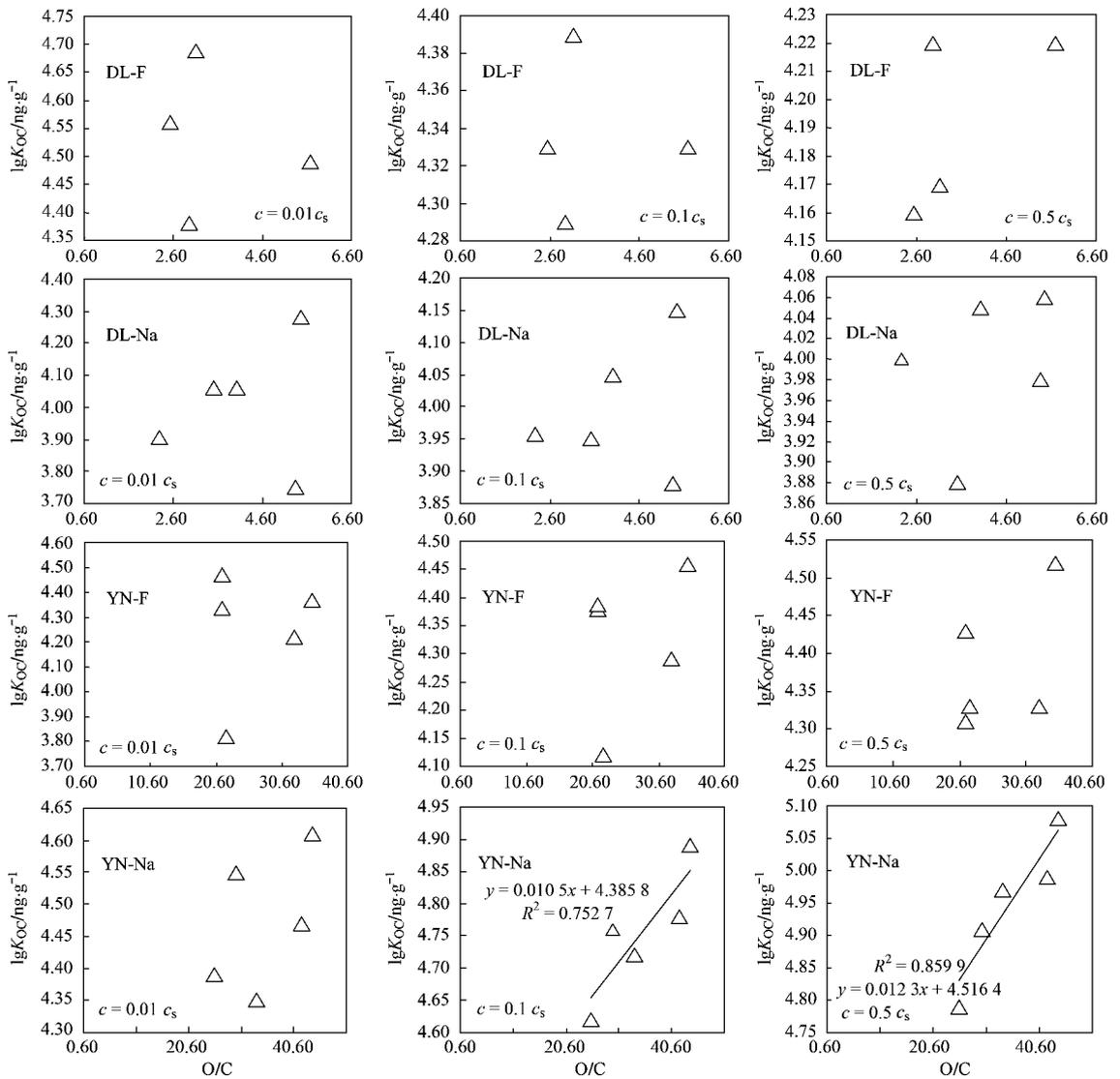


图 1 氧化后 4 个梯度组土壤 O/C 元素含量比与 3 个平衡浓度下的单点吸附系数  $\lg K_{OC}$  的关系

Fig. 1 Relationships between O/C and  $\lg K_{OC}$  of four oxidation gradient groups in three equilibrium concentrations

增加而下降<sup>[9]</sup>,仅考虑 TOC 对吸附的影响或者仅用极性来预测和解释  $K_{OC}$ ,都没有充分考虑氧化过程中土壤颗粒粗糙度和表面积的变化,这些因素也是影响土壤对 HOCs 吸附的重要因素.有研究者在微生物降解研究中,引入腐殖质的覆盖指数来描述 FA/HA 在土壤颗粒上的覆盖程度,该指数有一个最优值,高于或者低于这个最优值,生物降解都会降低<sup>[20]</sup>.去除土壤 FA/HA 覆盖层后的生物降解速率和解吸速率的减少也证实了 FA/HA 的覆盖对 HM 紧凑位点的屏蔽作用<sup>[21]</sup>.本研究中用土壤的电镜图、土壤表面积,并引入 TOC 覆盖指数来预测和解释  $K_{OC}$ .

图 2 中 DL 的原土为较规则的板状结构,表面

相对 YN 土壤更均匀,图 3 中的 DL 土壤经芬顿试剂氧化后其土壤板状结构更加明显,且板状结构明显分层.与此相反,DL 土壤被次氯酸钠氧化后土壤表面呈密集的凹凸结构,表面粗糙程度大,土壤更松散.图 2 中 YN 的原土趋于团聚状态,且表层呈轻微絮状结构,图 3 中的 YN-F 和 YN-Na 图显示,YN 土壤经过芬顿试剂的氧化,絮状程度有所减少.经过次氯酸钠氧化以后,表面粗糙程度增加,表面附着颗粒增加.根据电镜图比例尺估测,附着颗粒的直径为 2  $\mu\text{m}$ .电镜图可以发现 2 种土壤本身 SOM 结构和疏密程度的差异以及 2 种氧化剂对土壤的氧化效果的差异,芬顿试剂对土壤的氧化效果趋于将表面的疏松结构氧化消减,使颗粒外表面更平滑,次氯酸钠溶

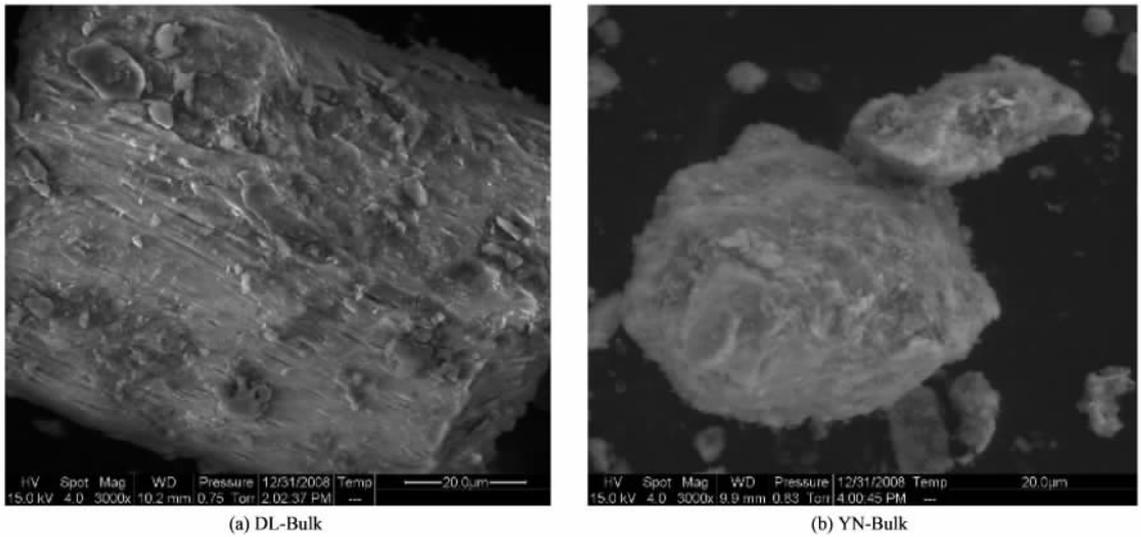


图2 DL和YN原土的电子显微镜图

Fig.2 Electron microscope graphs of DL-Bulk and YN-Bulk

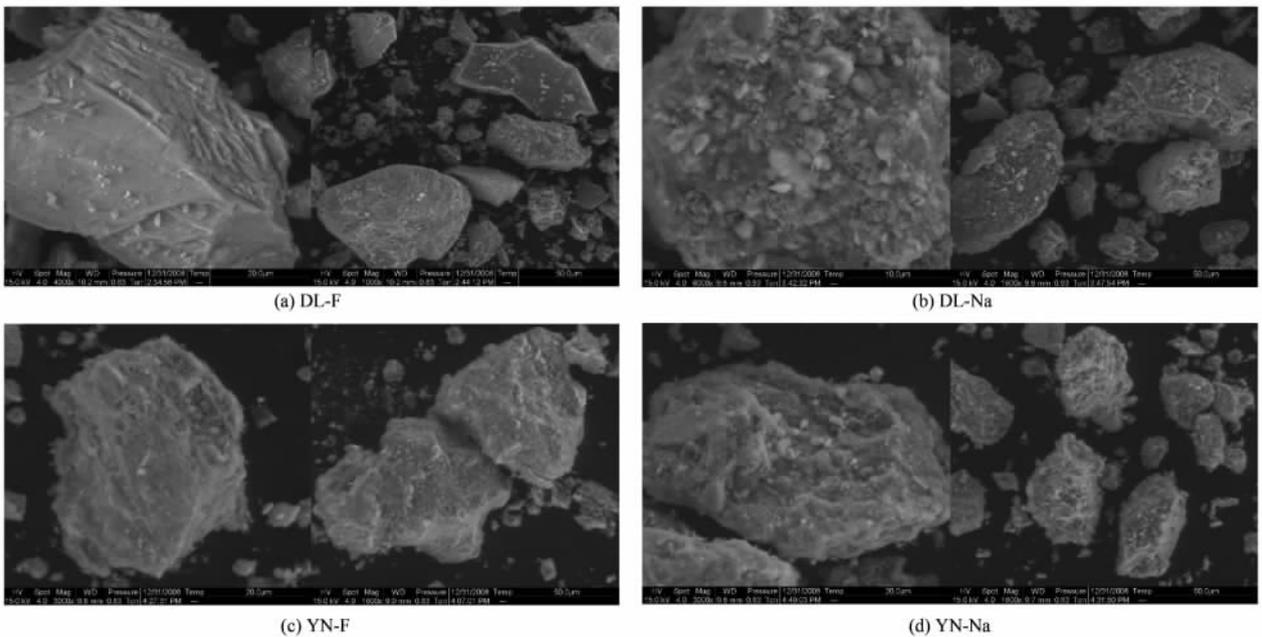


图3 DL和YN土壤分别被2种氧化剂氧化后的电子显微镜图

Fig.3 Electron microscope graphs of DL and YN soil oxidated by two separate methods

液的氧化过程趋于将土壤表面氧化成更加疏松的表现形态,同时剥离了一些更小的附着颗粒物附着于大颗粒表面,从而使颗粒物表面积增加。

土壤表面积的变化也和有机污染物的吸附有重要联系,尤其是对于SOM含量本身就比较低的YN土壤,土壤表面结构的变化可能对吸附有着决定性影响。氧化过程中SOM的减少可能导致SOM不能完全覆盖无机组分。本研究中引入TOC覆盖指数,定义为用土壤的TOC含量除以BET表面积,得到4

个梯度组的TOC覆盖指数的梯度变化情况。图4为TOC覆盖指数和 $K_{OC}$ 的相关关系散点图。

图4显示了DL-F组的3个平衡浓度下 $\lg K_{OC}$ 和TOC覆盖指数的低相关性,说明此时综合TOC和表面积2个因素不对 $\lg K_{OC}$ 产生主要影响。在 $0.01c_s$ 和 $0.1c_s$ 2个低平衡浓度下,DL-Na组的 $\lg K_{OC}$ 和TOC覆盖指数相关性低,但 $0.5c_s$ 平衡浓度下相关系数达到了0.8878,且TOC覆盖指数和 $\lg K_{OC}$ 呈负相关,即TOC覆盖指数越大, $\lg K_{OC}$ 越小,此时TOC和表面

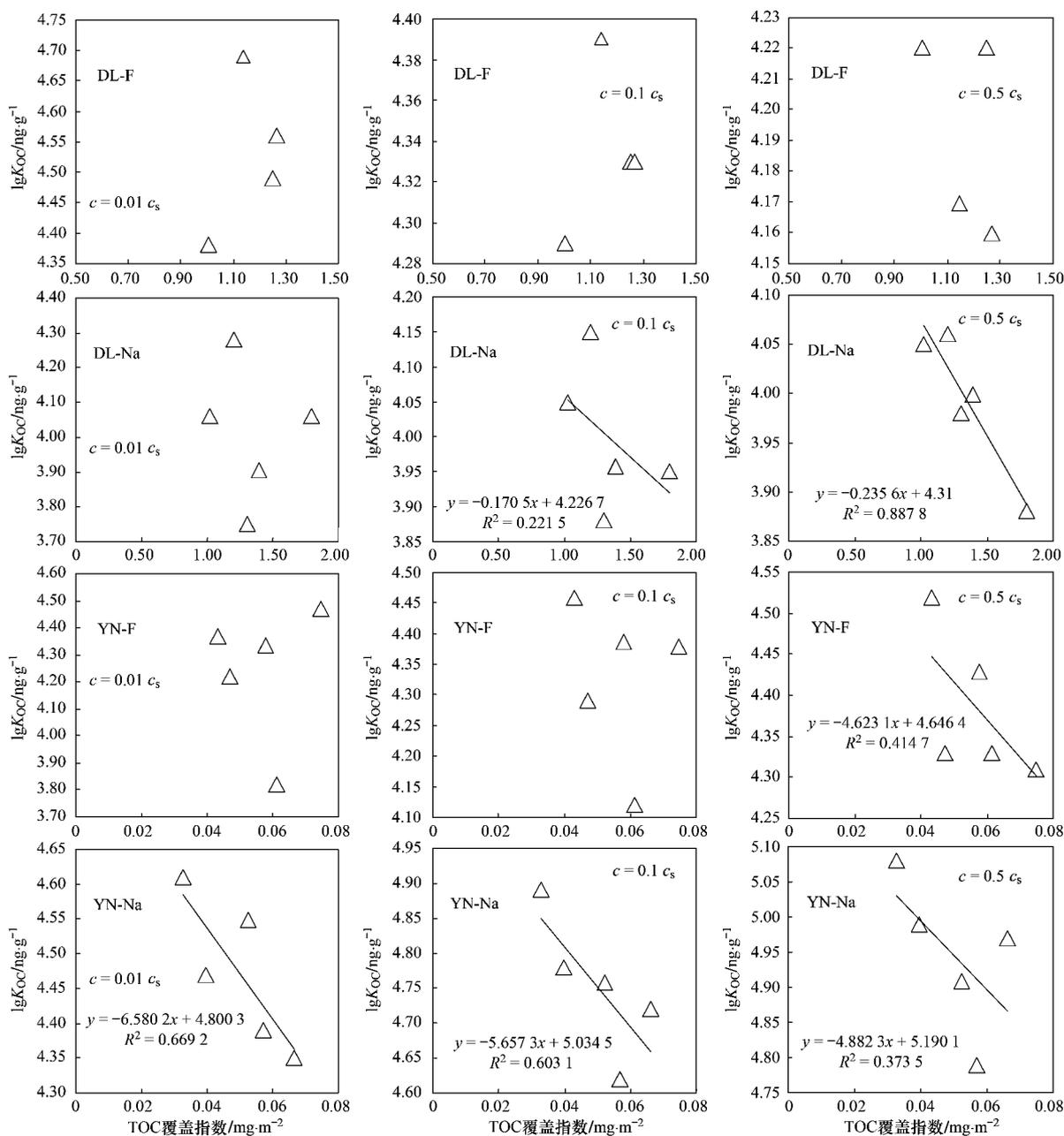


图4 TOC覆盖指数和3个平衡浓度下的单点吸附系数  $\lg K_{OC}$  的关系

Fig. 4 Relationships between TOC coverage index and  $\lg K_{OC}$  of four oxidation gradient groups in three equilibrium concentrations

积共同决定着  $K_{OC}$ . YN-F 与 DL-Na 相似,但相关系数较低,仅0.4147. 而 YN-Na 梯度组在3个平衡浓度下的  $\lg K_{OC}$  和 TOC 覆盖指数相关性较高,由于 YN 土壤中 SOM 含量低,氧化对土壤的 TOC 覆盖指数影响更敏感,随时都可能出现氧化导致的无机组分裸露或较致密的 ISOM 裸露的情况,所以此时表面积和 TOC 共同影响着  $K_{OC}$ ,说明次氯酸钠氧化的 YN 土壤的 SOM 和无机组分可能存在某种交互作用,从而影响  $K_{OC}$ . 而在某些特定浓度下,由于临界点前后

吸附机制出现差异,导致 TOC 覆盖指数和  $\lg K_{OC}$  没有很好的线性相关关系,也可能在这些特定浓度下 TOC 与表面积的共同作用抵消了与  $K_{OC}$  的关系. 同时,尽管有报道说芬顿试剂主要改变土壤有机质结构和含量<sup>[22]</sup>,尤其是次氯酸钠对无机组分影响较小<sup>[23]</sup>,但并非可以避免对土壤有机无机复合体的改变,以及由此带来的对砷吸附的影响,这些在后续研究中仍值得深入探讨.

O/C 极性指数和 TOC 覆盖指数对单点  $K_{OC}$  有一

定的预测力,同时也存在差异. 极性指数侧重氧化前后土壤极性的变化,即 SOM 的组成变化,TOC 覆盖指数综合了 TOC 含量和分布的变化,在预测  $K_{OC}$  的过程中,预测性的优劣体现了不同母质土壤在不同氧化剂氧化后其影响  $K_{OC}$  的重要因素. 其中极性指数和 TOC 覆盖指数能更好地解释次氯酸钠氧化后 YN 土壤的吸附特征,而对 2 种氧化剂氧化后的 DL 土壤、芬顿试剂氧化后的 YN 土壤吸附特征的解析能力有限,说明对于 YN 土壤而言,SOM 组成及其在土壤表层的分布和覆盖在不同程度上影响着土壤对有机污染物的吸附,而对于 DL 土壤,其吸附容量主要决定于 TOC<sup>[9]</sup>,对 SOM 组成和在土壤颗粒上的分布不敏感. 在影响吸附的各个因素中,SOM 组成和分布、氧化剂的选择都影响着土壤对芘的吸附,随着土壤母质的差异,这些影响因素的大小存在差异.

### 3 结论

(1) DL 原土颗粒为较规则的板状结构,相对 YN 土壤有更均匀的表面,YN 原土颗粒为团聚状,表层呈轻微絮状结构.

(2) 2 种氧化剂对土壤的氧化效果存在差异,化学氧化剂氧化法可以成为一种较好的实验室吸附研究手段. 芬顿试剂趋于将土壤颗粒表面的疏松结构氧化消减,使得颗粒的外表面更平滑,而次氯酸钠溶液趋于将土壤表面氧化成更疏松的表现形态,使表面积增加.

(3) YN-Na 土壤的 O/C 指数和 TOC 覆盖指数在高平衡浓度下与  $\lg K_{OC}$  显著相关,高平衡浓度下 YN-F 组 TOC 覆盖指数预测的  $\lg K_{OC}$  能力较强. YN-F、DL-F 和 DL-Na 组中 O/C 指数预测  $\lg K_{OC}$  能力有限.

(4) 仅用 SOM 组成、含量和分布无法全面解释土壤对 HOCs 的吸附. 在用 SOM 含量、组成和分布解释土壤吸附 HOCs 的时候还需要综合考虑土壤母质的影响.

#### 参考文献:

[ 1 ] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity[J]. *Chemosphere*, 1997, **34**(4):835-848.

[ 2 ] May W E, Wasik S P, Freeman D H. Determination of solubility behavior of some polycyclic aromatic-hydrocarbons in water[J]. *Analytical Chemistry*, 1978, **50**(7):997-1000.

[ 3 ] 罗雪梅,杨志峰,何孟常,等. 土壤/沉积物中天然有机质对疏水性有机污染物的吸附作用[J]. *土壤*, 2005, **37**(1):25-40.

[ 4 ] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of non-polar organic-compounds from surface-water to groundwater-laboratory sorption studies [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 1981, **15** (11):1360-1367.

[ 5 ] Ran Y, Sun K, Yang Y, *et al.* Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (11):3952-3958.

[ 6 ] Pan B, Xing B S, Liu W X, *et al.* Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin [ J ]. *Environmental Pollution*, 2006, **143** (1):24-33.

[ 7 ] 陈迪云,黄伟林. 不同土壤有机质组分对憎水有机物的吸附机理研究[J]. *地球化学*, 2003, **32**(4):368-374.

[ 8 ] 吴文铸,占新华,周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸的影响 [ J ]. *环境科学*, 2007, **28**(2):267-271.

[ 9 ] 沈亚婷,赵靖宇,李爱民,等. 土壤经不同氧化剂梯度氧化后吸附芘的模型拟合[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1):211-216.

[ 10 ] Huang W L, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33** (6):972-972.

[ 11 ] Graber E R, Borisover M D. Evaluation of the glassy/rubbery model for soil organic matter [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(21):3286-3292.

[ 12 ] Xing B S, McGill W B, Dudas M J. Cross-correlation of polarity curves to predict partition-coefficients of nonionic organic contaminants [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**(11):1929-1933.

[ 13 ] Weber W J, Huang W L, LeBoeuf E J. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants [ J ]. *Colloids and Surfaces A*, 1999, **151** (1-2):167-179.

[ 14 ] Simpson A J, Kingery W L, Shaw D R, *et al.* The application of H-1 HR-MAS NMR spectroscopy for the study of structures and associations of organic components at the solid-Aqueous interface of a whole soil [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(16):3321-3325.

[ 15 ] Bogan B W, Trbovic V. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **100**(1-3):285-300.

[ 16 ] Weber W J, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30** (3):881-888.

[ 17 ] Tanaka F, Fukushima M, Kikuchi A, *et al.* Influence of chemical characteristics of humic substances on the partition coefficient of a chlorinated dioxin [ J ]. *Chemosphere*, 2005, **58** (10):1319-1326.

- [18] Huang W L, Young T M, Schlautman M A, *et al.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(6): 1703-1710.
- [19] Kang S H, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(1):134-140.
- [20] Bogan B W, Sullivan W R, Cruz K H, *et al.* “Humic coverage index” as a determining factor governing strain-specific hydrocarbon availability to contaminant-degrading bacteria in soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(22):5168-5174.
- [21] White J C, Hunter M, Nam K P, *et al.* Correlation between biological and physical availabilities of phenanthrene in soils and soil humin in aging experiments[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 1999, **18**(8):1720.
- [22] Sun H W, Yan Q S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**(1-2):164-170.
- [23] Siregar A, Kleber M, Mikutta R, *et al.* Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents[J]. *European Journal of Soil Science*, 2005, **56**(4):481-490.